

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт химии

Кафедра химии твёрдого тела

Направление подготовки химия, физика и механика материалов

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Послойный синтез и исследование мультислоев металл-кислородных соединений, содержащих графен

Студент 2 курса

Решанова К.С.

Уровень/ступень образования:

магистратура

Заведующий кафедрой:

д.х.н., профессор И.В. Мурин

Научный руководитель:

д.х.н., профессор В.П. Толстой

Санкт-Петербург

2016

Оглавление

Введение	4
1 Обзор литературы.....	6
1.1 Методы послойной химической сборки тонкослойных структур.....	6
1.1.1 Условия послойного синтеза нанослоев неорганических соединений с использованием растворов реагентов.....	7
1.2 Методы получения и исследование суспензии графена	10
1.2.1 Поверхностная активность и регулируемая амфифильность GO	13
1.2.2 Стабильность суспензии графена в зависимости от pH	14
1.2.3 Стабильность в различных растворителях	16
1.2.4 Влияние на стабильность суспензии графена поверхностно-активных веществ	18
1.2.5 Электрическая проводимость и морфология поверхности графена в зависимости от pH	20
1.3 Послойный синтез нанокомпозитов, содержащих графен и оксиды или гидроксиды металлов	24
2 Методическая часть.....	34
2.1 Методики стандартизации поверхности подложек	34
2.2 Методики синтеза нанослоев	34
2.3 Методики получения водных суспензий графена.....	35
2.4 Методики исследования синтезированных слоев	37
2.5 Методики измерения электрохимических характеристик электродов суперконденсаторов	38
3 Экспериментальная часть	41
3.1 Синтез и исследование слоев нанокомпозитов, содержащих гидратированный оксид меди и графен	41

3.2 Синтез и исследование слоев нанокompозитов, содержащих оксид титана и графен	44
3.4 Синтез и исследование слоев нанокompозитов, содержащих оксид марганца и графен	47
3.5 Изучение электрохимических свойств слоев нанокompозитов, синтезированных на поверхности пористого никеля	49
4 Обсуждение результатов	54
Основные результаты и выводы	56
Список цитированной литературы	57

Введение

Достижения препаративной химии твердого тела, как известно, лежат в основе многих технологий получения композитных наноматериалов, которые в настоящее время находят все более широкое применение на практике. Очевидно, что дальнейшее развитие таких технологий требует создания новых методов и подходов к их синтезу.

Метод послойного синтеза (layer-by-layer) является одним из перспективных способов получения наноматериалов с заданными свойствами. Он основан на проведении на поверхности подложки последовательных реакций адсорбции ионов различных неорганических или органических веществ с обязательным удалением на одной из стадий их непрореагировавшего с подложкой избытка. В результате таких реакций на поверхности формируется нанослой синтезируемого труднорастворимого вещества. При многократном повторении адсорбции толщина этого слоя возрастает пропорционально числу циклов таких обработок или, другими словами, числу циклов наслаивания. Основными преимуществами данного метода можно считать его относительную простоту и возможность нанесения слоев с контролируемым составом и толщиной на подложки различной формы. Послойный синтез проводят в условиях “мягкой химии”, фактически при комнатной температуре, что является важным условием при получении многих термически не стойких материалов.

Целью данной работы является поиск оптимальных условий синтеза и исследование нанослоев композитов, содержащих графен и оксид одного из металлов из ряда медь, титан и марганец. Предполагается, что такие нанокompозиты могут найти применение в качестве электродов суперконденсаторов, устройств фотовольтаики, электрохимических сенсоров и т.д. Можно ожидать, что использование графена и оксидов или гидроксидов переходных металлов приведет к возникновению синергетического эффекта, благодаря которому положительные свойства обоих материалов дополняют друг друга, а отрицательные нивелируются.

В качестве методов исследования синтезированных соединений предполагается использовать сканирующую электронную микроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния, инфракрасную спектроскопию и дифракцию рентгеновских лучей.

1 Обзор литературы

1.1 Методы послойной химической сборки тонкослойных структур

Одним из распространенных приемов синтеза наноматериалов, содержащих мультислои неорганических, органических и гибридных веществ, являются методы химической сборки ^[1,2] или послойного (layer-by-layer) синтеза. В основе этих методов лежит возможность проведения последовательных актов адсорбции реагентов, в результате которых на поверхности подложки формируются нанослои получаемого вещества. Толщина данных слоев возрастает пропорционально числу циклов обработки.

Большое внимание со стороны исследователей уделяется синтезу нанослоев с использованием истинных и коллоидных растворов в качестве реагентов, компоненты которых при взаимодействии на поверхности подложки образуют труднорастворимые соединения.

Отметим, что методы синтеза тонких слоев неорганических веществ с использованием растворов реагентов, например, методы химического хромирования, цинкования, оловянирования и т.д. широко применяются, в частности, для защиты поверхности металлических и пластмассовых изделий. В процессе подобных синтезов на поверхности подложки реагенты взаимодействуют в так называемом смесевом режиме, при этом химическое равновесие в растворе смещается в сторону образования наиболее труднорастворимого вещества, вследствие чего прецизионно контролировать толщину синтезируемого слоя не удается.

Считается, что послойный синтез с использованием коллоидного и истинного растворов реагентов впервые провел Айлер ^[3]. Синтезы с участием катионов и анионов из растворов были независимо описаны на примере получения слоев ZnS и MnO₂ в патентах соответственно Y.F. Nicolau и В.П.Толстого с сотрудниками ^[4,5], благодаря исследованиям которых впервые найдены условия проведения последовательных и многократных реакций, обеспечивающих последовательную адсорбцию на поверхности подложки анионов и катионов, взаимодействующих с образованием труднорастворимого вещества синтезируемого слоя.

По аналогии с развиваемым ранее научной школой В.Б. Алесковского методом молекулярного наслаивания данный метод синтеза получил название ионного наслаивания ^[6]. В английской литературе аналогами этого названия являются Layer-by-Layer (LbL) synthesis или Successive Ionic Layer Deposition (SILD), а также Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR). Непременным условием синтеза слоев этим методом является проведение после каждого акта адсорбции реагентов стадии удаления их избытка и избытка продуктов реакций, например, путем промывки растворителем. Это необходимо для того, чтобы исключить смесевой режим синтеза, при котором толщину растущего слоя не удастся прецизионно контролировать.

1.1.1 Условия послойного синтеза нанослоев неорганических соединений с использованием растворов реагентов

Долгое время оставался открытым вопрос об оптимальных условиях послойного синтеза с использованием в качестве реагентов растворов солей металлов. При подобных синтезах важным фактором является, в первую очередь, достижение эффекта самонасыщения при адсорбции реагентов-ионов на поверхности подложки. Результаты работ ^[7,8] подтверждают, что толщина слоя при адсорбции катионов и анионов неорганических соединений на подложке в определенных условиях может быть близка к монослойной, причем начиная с некоторого времени обработки реагентом и его концентрации, она фактически не будет изменяться благодаря эффекту насыщения за счет возникновения на поверхности этого слоя заряда, эквивалентного заряду самих ионов в растворе, и отталкиванию последних от поверхности подложки. Метод ионного наслаивания существенно отличается от методов синтеза путем осаждения реагентов в смесевом режиме или от золь-гель технологии, поскольку толщина синтезируемого этим методом слоя оказывается зависимой в определенном интервале концентраций реагентов и времени обработки ими только от числа повторения циклов обработки.

Представленная на рис. 1 последовательность обработки подложки растворами реагентов указывает на то, что для каждой стадии обработки подбираются условия, которые влияют на кинетику роста наносимого слоя. В частности, для обработки подложки раствором реагента следует выбрать его состав и концентрацию,

растворитель, фоновый электролит, pH раствора, температуру и время обработки. Поскольку такие условия индивидуальны по отношению к каждому реагенту и промывным жидкостям, задача выбора условий ионного наслаивания значительно усложняется, тем более что перед синтезом необходимо обработать поверхность подложки при условиях, которые обеспечивали бы адсорбцию одного из реагентов на поверхности подложки с образованием первого слоя.

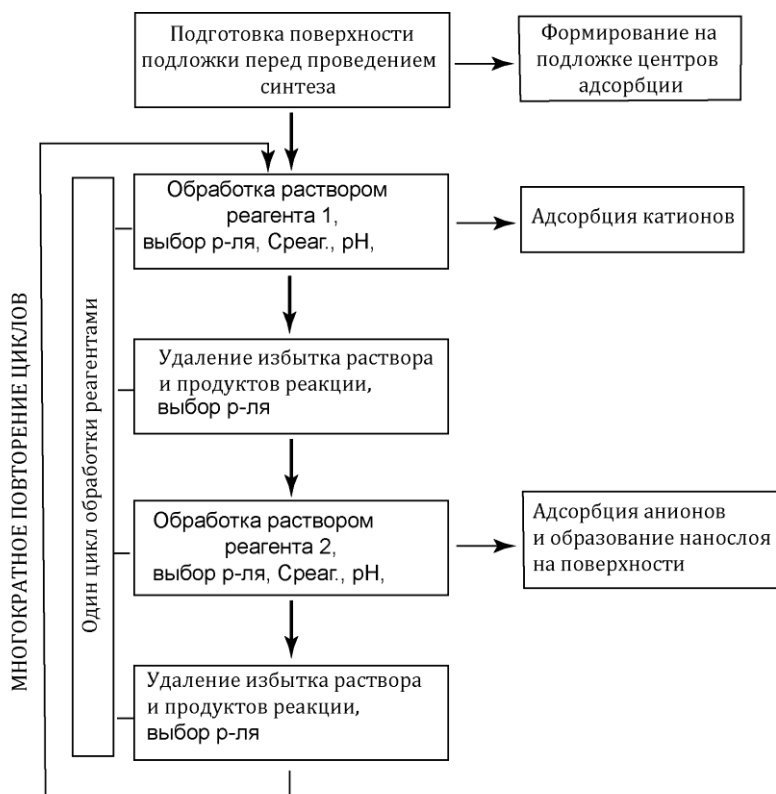


Рисунок 1 – Последовательность обработки подложки реагентами и промывными жидкостями в процессе послойного синтеза

Если при первом цикле наслаивания на подложке адсорбируются входящие в структуру растущего слоя катион- или анионсодержащий реагент и слой противоионов (второй реагент), и полученные адсорбционные слои сохраняют устойчивость при промывке для удаления избытка реагентов, то рост слоя на поверхности в ходе синтеза будет происходить. В результате после первого цикла адсорбции образуется слой, имеющий новые центры для адсорбции первого реагента на поверхности при последующих циклах наслаивания.

Таким образом, подбор реагентов, которые удовлетворяют этим граничным условиям синтеза, и есть основная задача при синтезе слоев по методу ионного наслаивания. Очевидно, что только часть из возможных реагентов будет соответствовать всем условиям, поскольку нарушение даже одного из них приведет к невозможности образования слоев в ходе синтеза. Для эффективного подбора данных условий можно выполнить следующие действия:

1. Провести тест на образование осадка при взаимодействии растворов используемых реагентов и на его нерастворимость в избытке каждого из растворов выбранных реагентов для определения возможных реагентов.
2. Определить условия, при которых на поверхности подложки известного состава происходит необратимая адсорбция одного из ионов, входящего в состав синтезируемого слоя.

Проблемы послойного синтеза с использованием растворов реагентов наглядно можно изложить на примере синтеза слоев труднорастворимых оксидов (гидроксидов) металлов, которые могут быть получены, например, при взаимодействии гидратированных катионов металла и гидроксид-анионов:



Многочисленные эксперименты показывают, что при многократной обработке подложки в растворах этих реагентов образование слоя на поверхности не происходит и в основном вследствие двух причин:

Адсорбция реагента на поверхности является обратимой – реагент удаляется на стадии промывки растворителем. Очевидно, этого можно избежать путем выбора соответствующего растворителя, который не вымывает реагент из синтезированного слоя, и условий адсорбции, при которых на поверхности образуется прочный внутрисферный адсорбционный комплекс.

Первично образовавшийся слой гидроксида металла растворяется во втором цикле наслаивания при обработке в растворе соли MA_x вследствие слишком кислой среды этого раствора, определяемой гидролизом соли. Возможность реализации послойного синтеза металлокислородных соединений фактически связана с решением именно данной проблемы. Как было показано в работах ^[9–11], она может быть решена путем выбора катионсодержащих реагентов, которые в ряду аналогов имеют

наименьшую степень гидролиза и растворы которых соответственно не обладают сильной кислотностью.

Наиболее обоснованно условия многостадийности процесса послойного удается выбрать, используя программы Visual Minteq ^[12] и Hydra-Medusa ^[13], где определяется состав (катионный и анионный), концентрация и pH растворов реагентов, которые соответствуют условиям наименьшей растворимости подложки и слоя. В работе ^[14] проведенные для аквакомплексов металлов II–VII групп и подложки из плавленого кварца расчеты согласуются с известными из справочной литературы данными о значениях pH начала образования гидроксидов металлов, также был отмечен также эффект увеличения pH осаждения гидроксидов с уменьшением степени окисления катионов.

В работах ^[15–18] применяли в качестве реагентов фторидные или оксалатные комплексы металлов для уменьшения кислотности раствора, используемого при послойном синтезе металлокислородных соединений. Были проведены расчеты изменения состава растворов фторидных комплексов ряда металлов, при этом концентрация реагентов варьировалась в пределах 0,01–0,0001 М, соотношение M^{n+}/F^- от 1:1 до 1:10; pH от 1 до 12. Расчеты проводили для комплексов металлов Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} . Как показали результаты расчетов в интервале pH 1,0–5,5 в растворе присутствуют Zr-F комплексы, а при pH > 4,8 происходит их гидролиз с образованием труднорастворимого гидроксида ($ZrO_2 \cdot nH_2O$).

1.2 Методы получения и исследование суспензии графена

Как известно, существует несколько способов получения графена таких, как механическое отслаивание, химическое отслаивание, осаждение из газовой фазы, жидкофазное и термического расслоение, термическом разложение SiC ^[19]. Но наиболее общепризнанным способом получения графена является следующий. Как правило, сначала получают оксид графена (GO) при взаимодействии графитовых порошков (рис. 2а) с сильными окислительными агентами такими, как $KMnO_4$ в концентрированной серной кислоте. После окисления графеновые листки, модифицированные функциональными группами карбоновой кислоты по краям и фенольными гидроксильными и эпоксидными группами в базисной плоскости, могут

образовывать стабильную водную суспензию светло-коричневого цвета (рис. 2*b*). Однако, наличие многочисленных кислородсодержащих групп на поверхности GO листов приводит к отсутствию проводимости данного материала ^[20], поэтому из GO путем обработки с помощью восстанавливающих химических агентов ^[21] или путем быстрого термического нагрева ^[22] получают восстановленный оксид графена (rGO) или функционализированный графен (FGS), по структуре похожий на настоящий графен (рис. 2*c*).

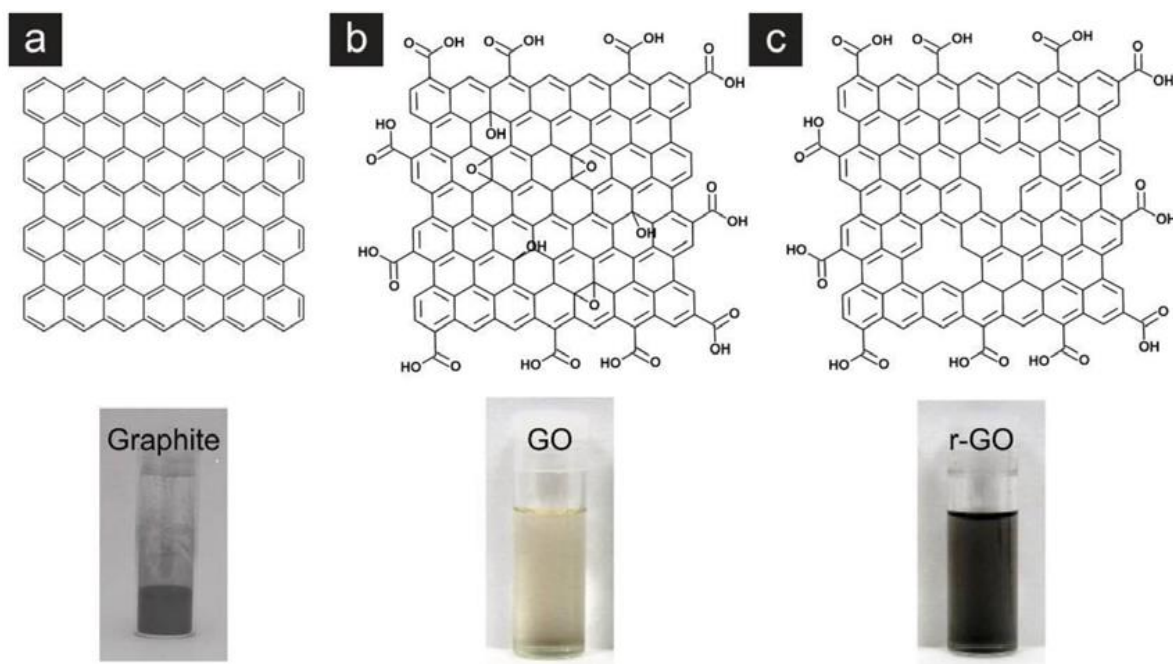


Рисунок 2 – Условные структурные химические формулы графена.

(*a*) Графен состоит из одного атомного слоя sp^2 -гибридизированных атомов углерода. (*b*) Оксид графена (GO) состоит из листка графена с функциональными группами на поверхности. (*c*) Химически модифицированные графен (rGO), хотя и более дефектным чем настоящий графен, имеет частично восстановленную π -сопряженную сеть в своей базисной плоскости, что приводит к более темному цвету дисперсии ^[20]

В качестве эффективных восстановителей для оксида графена часто используют NaOH и гидразин. Известно, что NaOH частично удаляет кислородсодержащие группы на поверхности графена, образуя активированные графеновые листки, которые в растворе начинают стабилизировать сами себя,

уменьшая свой эффективный размер. Стабильность коллоидного GO улучшается из-за NaOH, действующего как гидрирующий агент для GO ^[23].

Еще одним из возможных методов получения суспензии графена является так называемое электрохимическое отслаивание, описанное Khaled Parvez в работе ^[24]. Суть метода заключается в получении водного раствора графеновых нанолистков (нанохлопьев) толщиной не более 3 слоев (рис. 3 а, b, c) при использовании двухэлектродной ячейки, где в качестве материала рабочего электрода используется графит, а поляризующего электрода – платиновая пластина, электролитом был выбран водный раствор 0,1 М (NH₄)₂SO₄ с pH в пределах от 6,5 до 7,0, при постоянном напряжении, равном +10 В.

Авторы предполагают следующий механизм электрохимического отслаивания (рис. 3d):

- Воздействие напряжением приводит к восстановлению воды на катоде и образованию гидроксильных групп (-OH), которые действуют сильным нуклеофильным агентом в растворе электролита. Нуклеофильное воздействие на графит возникает на краях и границах зерен.
- Окисление краев и границах зерен, приводящее к деполяризации и расширения графитовых слоев, способствуя интеркаляции сульфат-ионов (SO₄²⁻) в графитовые слои. Во время этого, молекулы воды могут коинтеркалироваться с ионами SO₄²⁻.
- Восстановление ионов SO₄²⁻ и самоокисление воды приводит к образованию газов SO₂, O₂ и др. Эти газы могут оказывать значительное влияние на графитовые слои, которое достаточно, чтобы отделить слабо связанные слои графита друг от друга.

В результате получается суспензия графеновых нанолистков толщиной не более 3 слоев и размером по горизонтали 2-3 мкм, с соотношением C/O = 17,2 (по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) и малым по сравнению с химически и термически восстановленным графеном количеством дефектов, таких как функциональные группы базисной плоскости и структурная разупорядоченность, о чем свидетельствуют результаты спектроскопии комбинационного рассеяния, а именно, соотношение интенсивностей D- и G-пиков I_D/I_G равное 0,25.

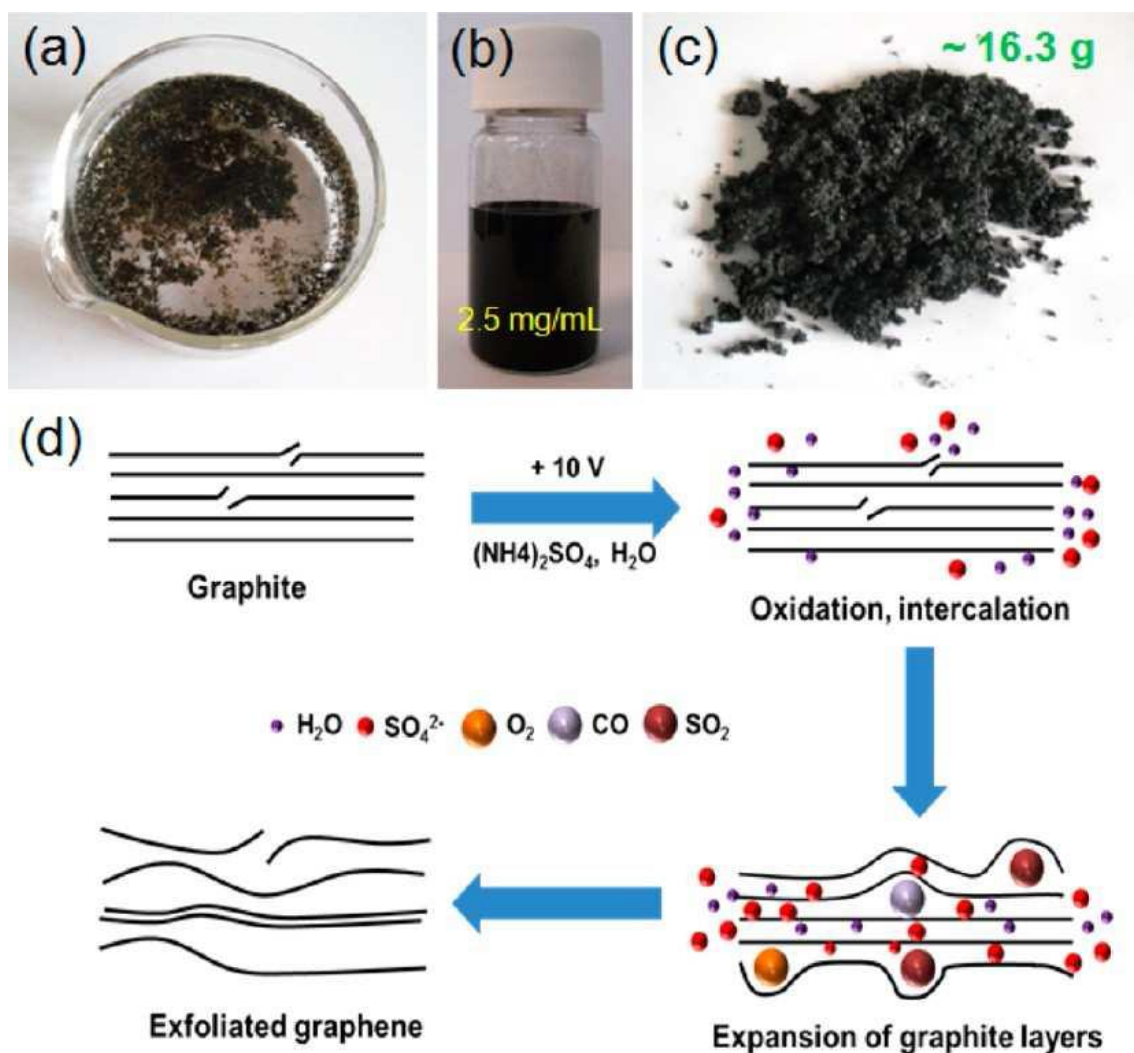


Рисунок 3 - Фотографии (a) графеновых хлопьев после электрохимического отслаивания, (b) диспергированного отшелушенного графена в растворе DMF (концентрация – 2,5 мг/мл), (c) графеновый порошок (около 16,3 г). (d) Схема механизма электрохимического отслаивания²⁴

1.2.1 Поверхностная активность и регулируемая амфифильность GO

По данным работы^[20] GO является амфифильным веществом, поскольку содержит не только гидрофильные участки по краям, но и гидрофобные в базисной плоскости.

Как и у ионногенных молекул поверхностно-активных веществ, амфифильность GO изменяется в зависимости от степени ионизации -COOH групп на краях листов GO, или pH дисперсии (рис. 4).

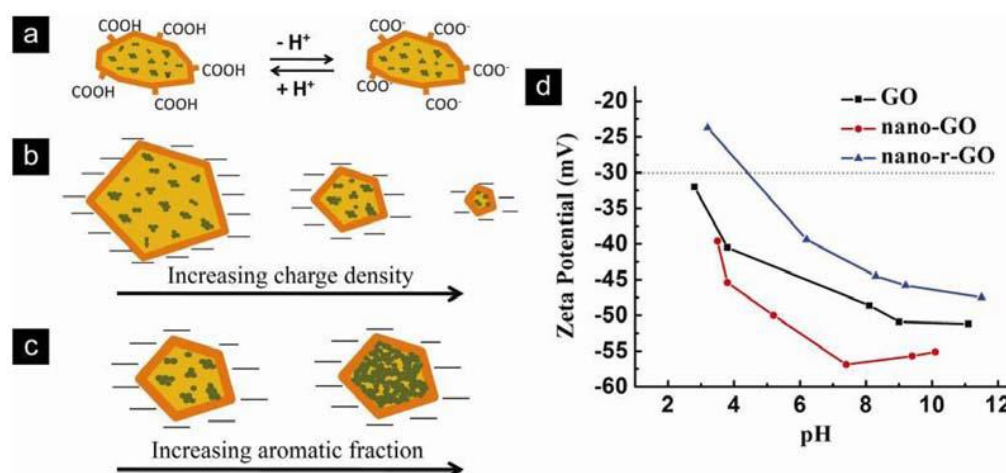


Рисунок 4 – Зависимость амфифильности GO от pH, размера листков и степени восстановления (*a*, *b*, и *c*). (*d*) Дзета-потенциал показывает плотность заряда (гидрофильность) GO, увеличивающаяся при большем pH, меньшем размере и меньшей степени восстановления графена

При увеличении значений pH возрастает гидрофильность листка GO за счет ионизации групп, находящихся на краях листка (рис. 4*a*). Как показали многочисленные эксперименты, величина дзета-потенциала нанолитков графена в водном растворе зависит от значения pH раствора и составляет примерно -50 ~ -40 мВ при pH, равном 6,0, и -45 ~ -25 мВ при pH, равном 4,0. Значение удельной плотности такого заряда возрастает с уменьшением площади поверхности листков графена, благодаря чему листки графена становятся более гидрофильными (рис. 4*b*). Размер гидрофобных областей в базисной плоскости GO листка может увеличиваться за счет уменьшения количества кислородсодержащих функциональных групп или полного их удаления с поверхности листка (рис. 4*c*). Как следует из зависимости изменения дзета-потенциала от значения pH суспензии (рис. 4*d*), плотность заряда GO листков (т.е. гидрофильность), в самом деле, снижается при увеличении размеров листка (от GO микронного размера к наноразмерному) и повышении степени «восстановления» графена (от наноразмерного восстановленного оксида графена (nano-r-GO) к наноразмерному оксиду графена (nano-GO)).

1.2.2 Стабильность суспензии графена в зависимости от pH

Зависимость стабильности дисперсий оксида графена (GO) и химически восстановленного оксида графена (CCG) от pH была исследована в работе [23].

Химически восстановленный оксид графена (CCG) был получен обработкой суспензии GO раствором аммония и гидразин гидрата.

Таблица 1 – Зависимость размера частиц оксида графена и химически восстановленного оксида графена от значений pH его суспензии

Условия	Размер пластинок GO	Размер пластинок CCG
pH 7	от 250 до 570 нм	от 200 до 700 нм
при титровании NaOH (pH от 7 до 10)	от 300 до 500 нм	от 200 до 400 нм
при титровании HCl (pH от 3 до 7)	сильно увеличивается, снижается стабильность дисперсии	нет данных

Было установлено, что водная дисперсия GO более стабильна в диапазоне pH от 3 до 11. Толщина листов GO обычно возрастает при уменьшении значения pH в связи с увеличением протонированности присутствующих кислородных групп (C-OH, COOH). Протонирование уменьшает отрицательный заряд листов графена, при этом уменьшая электростатическое отталкивание между ними, что приводит к агрегации листов и снижению стабильности водной суспензии. В интервале pH от 6 до 9 распределение частиц по размерам остается неизменным, а при pH 10 и 11 в суспензии GO наблюдается наличие частиц больших размеров вследствие эффекта высаливания при добавлении NaOH.

Нанолитки CCG в диапазоне pH от 7 до 10 равномерно устойчивы. Однако, при pH выше 10 нанолитки CCG агрегируют, и их размер резко возрастает до более, чем 1 микрона. Стабильность CCG листов объясняется сильным электростатическим взаимодействием в щелочных условиях, так как отталкивание между отрицательно заряженными листками возрастает при более высоких значениях pH. Также было отмечено, что при превышении определенного порогового значения данных сил листки начинают агрегировать и дестабилизировать себя.

Распределение по размерам коллоидных суспензий GO и CCG при pH 1-2 и pH 10-11 сильно отличается от распределения в диапазоне pH от 3 до 9 (рис. 5).

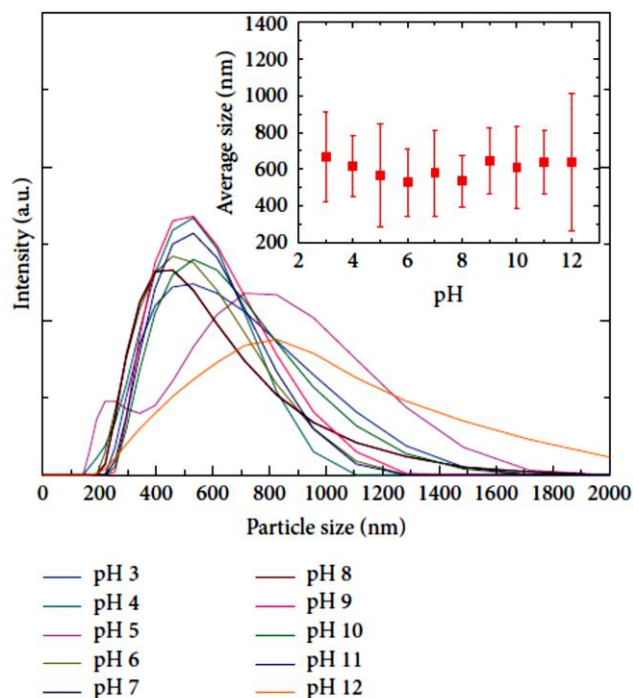


Рисунок 5 – Распределение по размерам коллоидных суспензий GO и CCG при различных значениях pH ^[23]

1.2.3 Стабильность в различных растворителях

По данным работы ^[25] важными факторами получения стабильной дисперсии являются:

- полярность растворителя (были получены стабильные дисперсии GO в N-метил-2-пирролидоне (NMP), N,N-диметилформамиде (DMF), этиленгликоле, тетрагидрофуране (THF) и воде, а в орто-дихлорбензоле, имеющем близкий по значению с вышеуказанными растворителями дипольный момент, стабильности не наблюдалось);
- поверхностное натяжение растворителя: растворители с величиной поверхностного натяжения, близкой к значению поверхностной энергии графена, являются более подходящими для получения стабильных суспензий (листки GO имеют более высокую поверхностную энергию, чем листки rGO, а именно 62 мН/м и 46 мН/м для GO и rGO соответственно);
- параметр растворимости Гильдебранда: он объясняет более высокое значение растворимости rGO в хлорированных растворителях

(дихлорметане (DCM), хлорбензоле, хлороформе, орто-дихлорбензоле, 1-хлорнафталине) по сравнению с GO.

GO превосходно растворяется в NMP, в то время как в DMF, воде и этиленгликоле наблюдается незначительное увеличение количества осадка GO, наблюдаемого вследствие седиментации; в малом количестве GO растворяется, образуя при этом стабильную дисперсию, в таких растворителях, как толуол, хлорбензол и орто-дихлорбензол. rGO, в свою очередь, дает очень хорошую дисперсию в NMP, воде и этиленгликоле, что означает, что кислородсодержащие функциональные группы все еще присутствуют на поверхности графена в ее дефектных областях. Таким образом, относительная стабильность водных растворов GO и rGO может быть обусловлена взаимным электростатическим отталкиванием благодаря отрицательному заряду листов GO и rGO при диспергировании в воде.

В таблице 2 представлены значения растворимости GO и rGO в различных растворителях.

Таблица 2 – Растворимость GO и rGO в различных растворителях

Растворитель	Растворимость GO (мг/мл)	Растворимость rGO (мг/мл)
дионизованная вода	6,6	4,74
ацетон	0,8	0,9
метанол	0,16	0,52
этанол	0,25	0,91
2-пропанол	1,82	1,2
этиленгликоль	5,5	4,9
тетрагидрофуран (THF)	2,15	1,44
N,N-диметилформамид (DMF)	1,96	1,73

N-метил-2-пирролидон (NMP)	8,7	9,4
n-гексан	0,1	0,61
дихлорметан (DCM)	0,21	1,16
хлороформ	1,3	4,6
толуол	1,57	4,14
хлорбензол (CB)	1,62	3,4
о-дихлорбензол (о-DCB)	1,91	8,94
1-хлорнафталин (CN)	1,8	8,1
ацетилацетон	1,5	1,02
диэтиловый эфир	0,72	0,4

1.2.4 Влияние на стабильность суспензии графена поверхностно-активных веществ

Достижение долгосрочной стабильной дисперсии графена по-прежнему является сложной задачей, поскольку листки графена в различных его модификациях подвержены агломерации и седиментации. В исследовании ^[26] анализировали влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на долгосрочную стабильность диспергированного функционализированного графена (FGS). Под FGS в данном случае понимается восстановленный оксид графена, т.е. содержащий небольшое количество кислородных групп на поверхности. Было выяснено, что для получения стабильной дисперсии FGS необходимо учитывать следующие факторы:

- сильные взаимодействия с поверхностью графена;
- структуру слоя поверхностно-активного вещества.

Коллоидная стабильность FGS в присутствии ионногенных ПАВ зависит от эффективной поверхностной плотности заряда слоев ПАВ на FGS. Тем не менее,

силы, действующие вследствие стерических, гидратационных и ионных электростатических взаимодействий второго порядка, чувствительны к распределению дискретных зарядов на поверхности FGS и вносят существенный вклад в общий объем отталкивающих взаимодействий между FGS при разделении FGS на слои, меньшие по толщине, чем 1,5 нм. Эти силы играют главную роль в изменении во времени дисперсии FGS, поскольку они определяют энергетические барьеры для агрегации FGS.

Важно отметить, что неионогенные ПАВ (например, TX-100) не так эффективны при получении стабильной дисперсии FGS, как ионогенные. Холат натрия (SC) с плоской π - π структурой выделяется среди анионных поверхностно-активных веществ, обеспечивающих высокую эффективность в получении FGS дисперсии. Похожие на холат натрия молекулы с плоскими гидрофобными участками, такие как полистирол, пирен, перилен и аминокислоты дают стабильные графеновые дисперсии, в то время как додецилсульфат натрия (SDS) с короткой углеводородной цепью, неэффективен при получении стабильной дисперсии графена.

В таблице 3 отражены результаты исследования суспензий после 27 дней хранения в атмосфере воздуха при температуре 20°C.

Таблица 3 – Характеристики суспензий, содержащих графен, после 27 дней хранения в атмосфере воздуха

Суспензии	После 27 дней в условиях окружающей среды	Характеристика по спектрам SANS (малоуглового нейтронного рассеяния)
FGS / TX	видимая агрегация и седиментация	очевидные отклонения
FGS / SC	визуально неотличима от только что подготовленной	

Для длительное время хранившейся FGS/TX суспензии характерна десорбция поверхностно-активного вещества с поверхности FGS и образование мицелл в

растворе, а также седиментация более агрегированных графеновых листов. Хотя свойства FGS/SC суспензии в некоторой степени ухудшились по прошествии 27 дней, она по-прежнему демонстрирует лучшую стабильность, чем суспензия FGS/TX.

Важно подчеркнуть, что поверхностно-активное вещество может отделяться от поверхности графена в процессе старения и вызывать структурные изменения графена и седиментацию агломератов графена. С течением времени даже у хорошего диспергирующего поверхностно-активного вещества, такого как SC, наблюдается структурная деградация и в некоторой степени агломерация графена и самого ПАВ, несмотря на то, что последнее не отделяется от поверхности графена. Это может быть связано с тем, что графеновые листки слишком гидрофобны, и силы Ван-дер-Ваальса сильны. Для преодоления таких ограничений необходимо обеспечить дальнейшее электростатическое или стерическое отталкивание. Поверхностно-активные вещества, такие как PEDOT: PSS, могут быть очень эффективны для выполнения таких условий. Эти полимеры, как известно, образуют крупные частицы «ядро-оболочка», 10-30 нм в диаметре в водном растворе, которые могут включать графеновые листки в своем гидрофобном пространстве.

1.2.5 Электрическая проводимость и морфология поверхности графена в зависимости от pH

По материалам статьи ^[27], меняя pH в диапазоне от 2 до 12 (значение pH водной суспензии графена варьировали путем титрования растворов HCl или KOH), можно различить три состояния суспензии отшелушенного оксида графена (eGO) (рис. б):

- Высокая стабильность, высокая проводимость;
- Высокая стабильность, низкая проводимость;
- Средняя стабильность, высокая проводимость.

Минимальное значение проводимости наблюдается при pH~7, поскольку дионизованная вода с нейтральным pH не содержит нескомпенсированный избыток ионов H⁺ или OH⁻. При варьировании pH в более кислую или более щелочную область, проводимость увеличивается, что означает наличие большего количества ионов, H⁺ или OH⁻ и соответствующих противоионов, Cl⁻ или K⁺. По мере того, как

pH изменяется в диапазоне от 10 до 12 и от 4 до 2, проводимость увеличивается почти на два порядка.

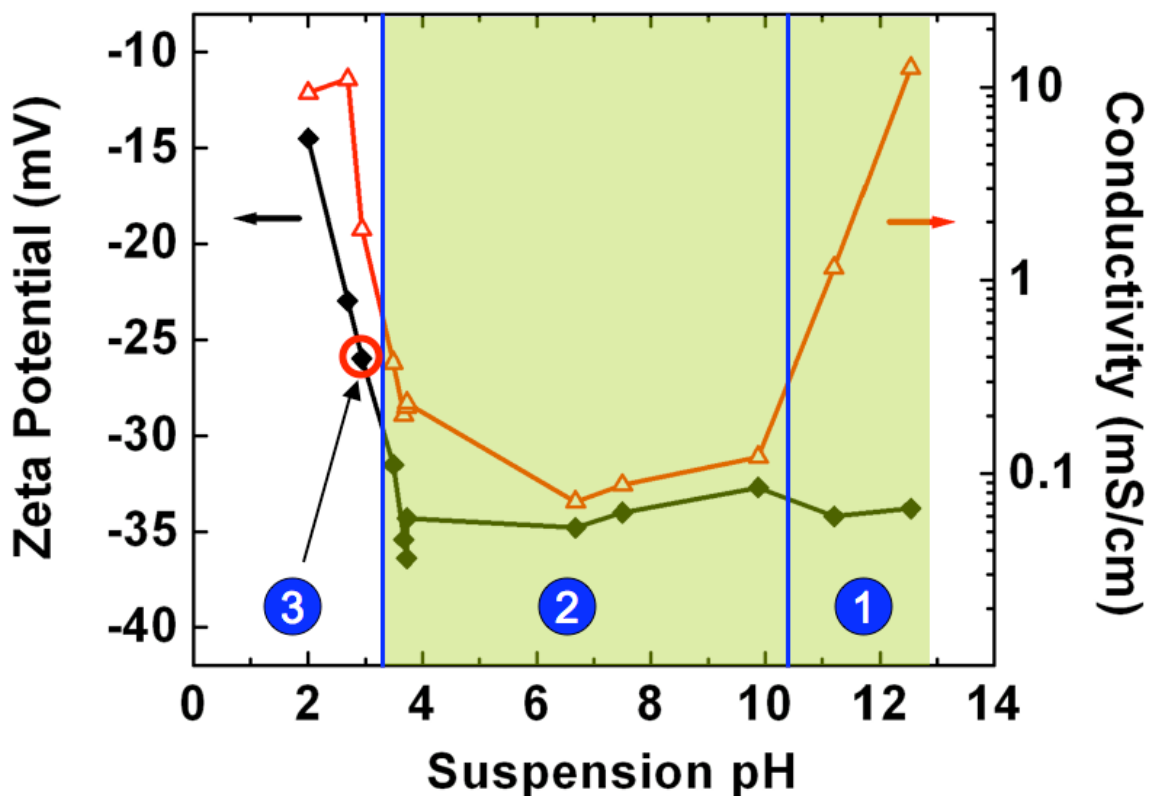


Рисунок 6 – Различные области существования суспензии оксида графена (eGO). Область 1: Высокая стабильность, высокая проводимость. Область 2: Высокая стабильность, низкая проводимость. Область 3: Средняя стабильность, высокая проводимость ^[27]

Для определения дзета-потенциала и схем формирования пленки на электродах проводили электрофоретическое осаждение с использованием постоянного напряжения 0,5 В, 3 В, и 15 В, причем электролиз воды происходил в экспериментах при напряжении 3 и 15 В. Было установлено, что листки eGO имеют отрицательный заряд во время проведения всех экспериментов, который возникает из-за наличия карбоксильных групп на краях листков eGO. Графеновые коллоидные суспензии с дзета-потенциалом, равным -15 мВ, имеют очень низкий энергетический барьер для агрегации при комнатной температуре.

Таблица 4 – Характеристики пленки, осаждаемой на электродах в зависимости от величины напряжения и при различных значениях pH

Напряжение		Область 1	Область 2	Область 3
3 В	осаждение материала на положительном электроде	Количество материала пропорционально величине дзета-потенциала		
		- 35,0 мВ (пленка в 4 раза толще, чем пленка в области 2)	-33,4 мВ	-25,7 мВ
		целостные пленки		нецелостная пленка
15 В	осаждение материала на положительном (все области) и отрицательном (область 3) электроде	более толстая пленка, чем при 3В	участки пленки	несколько участков пленки на «+» электроде и по всей погруженной области на «-» электроде

Частицы с более низким дзета-потенциалом имеют низкую мобильность по сравнению с частицами, имеющими более высокий дзета-потенциал, таким образом, они движутся медленнее в заданном электрическом поле, что приводит к тому, что меньшее количество данных частиц осаждается на электроде в процессе электрофоретического осаждения.

Уменьшение осажденного материала, наблюдаемое в ходе эксперимента с напряжением 15В в области 2, можно объяснить совместным действием трех факторов:

- мобильностью eGO листов (немного ниже по сравнению с областью 1);

- проводимостью суспензии (более, чем в 15 раз ниже, чем в области 1 и 3);
- более высокой скоростью генерации ионов H^+ на положительном электроде (по сравнению с экспериментом с напряжением 3В).

Поскольку ионы H^+ диффундируют от положительного электрода, их взаимодействие с eGO листками дополнительно уменьшает величину дзета-потенциала и подвижность к положительному электроду, что снижает проводимость суспензии. Взаимодействие ионов H^+ с eGO листками также экранирует кулоновское отталкивание между листками, что приводит к увеличению агрегации листков (в суспензии образуются хлопья по окончании осаждения при 15 В).

При напряжении 15В в области 3 поведение eGO объясняется инверсией заряда на eGO листках. Поскольку эти листки имели начальный дзета-потенциал, близкий к нулю, ионы H^+ способны изменить дзета-потенциал до положительного значения, что приводит к явлению движения частиц к отрицательному электроду.

Пленки, осажденные на положительном электроде, обладают непрерывными, областями eGO листков с одинаковой толщиной, преимущественно параллельно расположенными к поверхности электрода. Авторы предположили, что eGO листки мигрируют к электроду по отдельности, а затем начинают осаждаться, формируя слой. В отличие от этого, пленки, осажденные на отрицательном электроде, состоят из микродоменов плоских eGO листков, которые находятся на разной высоте. На рис. 7 показана схема для формирования пленок по вышеописанным механизмам. В обеих пленках eGO листки ориентированы параллельно поверхности электрода. Такое расположение способствует сильному ван-дер-ваальсовому взаимодействию между плоскими поверхностями eGO и потоком растворителя по всей поверхности электрода.

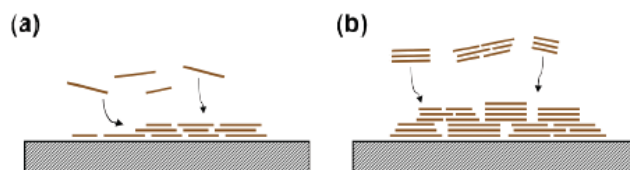


Рисунок 7 – Схема осаждения оксида графена на положительном (a) и отрицательном (b) электродах

1.3 Послойный синтез нанокомпозитов, содержащих графен и оксиды или гидроксиды металлов

В данном параграфе излагаются основные условия послойного синтеза нанокомпозитов, содержащих графен и оксиды или гидроксиды металлов. Рассматриваются области их практического применения в составе электродов литий-ионных батарей, суперконденсаторов и электрохимических сенсоров, систем очистки воды и окружающей среды, фотокатализаторов и т.д.

Среди областей возможного применения графена на практике можно выделить его использование в составе нанокомпозитов с различными соединениями. Об актуальности темы создания таких нанокомпозитов свидетельствует рост числа публикаций в этой области. Так согласно базе данных Scopus если в 2008 году было опубликовано 17 статей на эту тему, то в 2012 уже примерно 600, а в 2015 году – около 1500.

Как следует из анализа литературы в настоящее время наибольшее внимание уделяется композитам графена с металлами ^[28–30], полимерами ^[31,32] и другими углеродными материалами ^[33,34]. Известны также работы, посвященные изучению композитов с металл-кислородными соединениями, которые предполагается использовать в системах накопления энергии в качестве материалов для литий-ионных батарей и суперконденсаторов ^[35–37], в системах очистки воды и окружающей среды ^[38], в качестве активного материала в фотокатализе ^[39,40], в электрохимических сенсорах ^[41] и др. Такие нанокомпозиты получают, в основном, методами электрохимического осаждения ^[42] и золь-гель ^[43], в результате гидротермального ^[44] и микроволнового синтеза ^[45].

Послойный синтез с участием графена стал возможным вследствие способности нанолистков графена образовывать в растворах устойчивые суспензии за счет появления на них отрицательных зарядов, обусловленных диссоциацией функциональных карбоксильных, гидроксильных и др. групп в их составе.

С учетом отрицательного заряда нанолистков графена при послойном синтезе в качестве второго противореагента выбирают раствор, который содержит положительно заряженные ионы металлов или полиэлектролитов или коллоидные частицы. При таких синтезах адсорбцию реагентов на поверхности подложки

проводят, как правило за счет электростатического взаимодействия и образования водородных связей. Краткое изложение результатов этих работ и условий послойного синтеза показано в таблице 5.

Среди растворов реагентов растворы полиэлектролитов, в частности растворы PDDA являются одними из наиболее часто используемых при послойном синтезе. В работе ^[46] композит (PDDA-графен/ Fe_3O_4)_n демонстрирует повышенную электрокаталитическую активность к H_2O_2 по сравнению с чистым Fe_3O_4 , поскольку листки графена препятствуют агрегации наночастиц Fe_3O_4 , при этом отмечена отличная воспроизводимость и стабильность полученных результатов. Композит (PDDA/GO/PDDA/ TiO_x)_n, исследуемый в работе ^[47], может быть использован как материал для солнечных батарей, в устройствах микроэлектроники, поскольку было установлено, что для этого мультислоя фотоэлектроны, генерируемые нанолитками TiO_x при воздействии солнечного излучения, скапливаются на нанолитках восстановленного графен оксида (rGO) и затем перемещаются вдоль нанолитков rGO, вырабатывая фототок. Синтезированный мультислой при этом показывает высокую стабильность фототока после сравнительно большого количества циклов воздействия солнечного излучения, даже в реальных условиях окружающей атмосферы.

Другим полиэлектролитом, который также используют при послойном синтезе является PEI, поскольку его молекулы обладают относительно высокой плотностью положительного заряда ^[48]. Например, в работах ^[48–52] PEI используется для синтеза композитов на основе графена и оксидов титана (III, IV). Данные композиты благодаря синергетическому эффекту от совместного использования компонентов слоя имеют улучшенные характеристики по электропроводности и изучаются в качестве перспективных материалов в фотокатализе ^[48], литий-ионных батареях ^[49], в устройствах фотовольтаики и солнечных батареях ^[50,51].

Между тем известны также работы, в которых нанолитки графена в водной суспензии имеют положительный заряд, формируемый привитыми к его нанолиткам NH_2 -группами и в этом случае синтез выполняют с использованием растворов полиэлектролитов с молекулами в анионной форме, например с полистиролсульфонатом (PSS) ^[53].

Подводя итог краткого изложения темы послойного синтеза мультислоев с использованием растворов полиэлектrolитов следует отметить, что при решении ряда задач молекулы полиэлектrolита в составе слоя оказывают отрицательное влияние на свойства, в частности понижают его электропроводность или блокируют активные центры в составе слоя. Поэтому, на наш взгляд, актуальной является тема синтеза мультислоев без участия растворов полиэлектrolитов. В качестве реагентов в этом случае используют растворы, содержащие соли металлов, катион которых может образовывать химические связи с отрицательно заряженными нанолитками графена или коллоидные частицы, несущие положительный заряд.

В настоящий момент известно несколько работ посвященных этой теме ^[54–59]. В работе ^[54] для получения слоя нанокompозита использовали комбинацию методик послойного синтеза и электрофореза. Для этого на поверхность подложки из ИТО слой графена наносили методом электрофореза. В условиях электрофореза отрицательно заряженные нанолитки графена мигрируют к поверхности положительно заряженной подложки ИТО, формируя его тонкий слой. В ходе последующей обработки в растворе положительно заряженного аммонийного комплекса кобальта последний адсорбируется на отрицательно заряженном графене за счет электростатического притяжения. Адсорбированные ионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ затем окисляли до $\text{CoO}(\text{OH})$ путем погружения в раствор H_2O_2 . Окисление происходит с выделением ионов NH_3^+ , воды и $\text{CoO}(\text{OH})$, который при взаимодействии с кислородом из воздуха образует Co_3O_4 . Как показано, полученный слой нанокompозита $(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{графен})_n$ может быть использован в электрокаталитических реакциях с участием кислорода, а также в качестве фотоелектрода в различных устройствах.

Композитный материал $(\text{графен}/\text{MnO}_2)_n$ был получен при адсорбции положительно заряженных мицелл оксида марганца на отрицательно заряженную поверхность графена ^[55]. Данные мицеллы были положительно заряжены за счет модификации поверхности наночастиц оксида марганца с помощью поверхностно-активного вещества (ПАВ) в условиях микроэмульсионного синтеза. В качестве ПАВ был использован катионный СТАВ (гексадецилтриметиламмонийбромид). Заряд поверхности таких мицелл зависит от значения pH раствора, например

положительный заряд мицеллы приобретают при pH, равном 10 и именно такой раствор был выбран для синтеза.

Композит $(\text{GO}/\text{Mn}_3\text{O}_4)_n$ был получен благодаря ион-ионному взаимодействию между нанолитками оксида марганца и оксида графена ^[56] при последовательном выдерживании подложки в растворах оксида графена и сульфата марганца MnSO_4 в течение 40 и 20 сек соответственно. Данный композит обладает высокой удельной емкостью (344 Ф/г) и энергоемкостью (93Вт·ч/кг), а также высокой стабильностью при 3000-х тысячи кратном циклировании. И это происходит, видимо, из-за того, что нанолитки оксида графена предотвращают растворение наночастиц Mn_3O_4 в растворе электролита во время быстрого заряда-разряда.

В работе ^[57] были синтезированы на поверхности FTO слои композитов на основе графена и нановолокон диоксида титана и изучены их фотоэлектрические свойства. Было установлено, что наилучшие значения фототока были зарегистрированы в диапазоне длин волн 450-480 нм и выше 520 нм. Авторы предполагают, что фототок, генерирующийся в слое композита является результатом переноса фотовозбужденных электронов от Gr в зону проводимости TiO_2 с последующим переходом их к поверхности FTO.

При исследовании удельной емкости электрода суперконденсатора, в качестве материала которого использовали мультислой нанокомпозита (графен/ TiO_2)_n ^[58], отмечено, что она увеличивается в ряду (графен)₁₅ < (TiO_2)₁₅ < (графен)₁₅+(TiO_2)₁₅ < (графен/ TiO_2)₁₅, и у последнего состава ее значение в 2,3 раза больше, чем у второго члена этого ряда. Кроме того, этот состав показывает после 1500 циклов заряда-разряда отличную на уровне 98 % стабильность.

Работа ^[59] интересна использованием полисульфоновой мембраны в качестве подложки, модифицированной композитом на основе оксида графена и диоксида титана. При синтезе на первом этапе наночастицы TiO_2 адсорбировали на поверхности мембраны с образованием Ti-O-связей между Ti^{4+} и сульфогруппами и/или образованием водородных связей между гидроксильными группами TiO_2 и сульфогруппами. После этого, мембрану обрабатывали в суспензии оксида графена, который образовывал на ее поверхности слой за счет связывания карбоксильных групп с активными центрами оксида титана. Исследования такой мембраны показали,

что благодаря присутствию синтезированного слоя улучшился поток воды через мембрану из-за фотокаталитического увеличения ее гидрофильности, а также на 60-80% увеличилась скорость фотодегradации метиленового синего под воздействием УФ излучения и в 3-4 раза под воздействием видимого света.

При анализе работ, связанных с получением нанокомпозитов графена и гидроксидов металлов можно отметить работы, посвященные синтезу композитов на основе двойных слоистых гидроксидов металлов (LDH) ^[60–63] (таблица 6). Данные соединения являются перспективными материалами для электродов суперконденсаторов и устройств фотовольтаики.

Минимальная толщина полученного слоя нанокомпозита (CoAl LDH/GO)_n в работе ^[60] составила 4 нм, что соответствует примерно одному монослою LDH и одному монослою GO. Удельная емкость на единицу площади такого слоя увеличивается пропорционально количеству бислоев и при скорости 5 мВ/с принимает значения 19, 38, 55, и 70 Ф/м² для пленок из 10, 20, 30 и 40 бислоев соответственно. После восстановления GO до rGO в результате обработки при 200°C в атмосфере водорода удельная емкость на единицу площади увеличивается до 23, 51, 67 и 90 Ф/м² для пленок из 10, 20, 30 и 40 бислоев соответственно, а удельная емкость возрастает с 900 Ф/г до 1200 Ф/г.

В работе ^[61] было установлено, что чем больше графена было в суспензии, тем больше графена формируется на поверхности образца. Авторы отмечают, что формирование слоя композита происходит благодаря тому, что поверхность графена функционализирована в результате обработки азотной и серной кислотами такими группами, которые выступают в качестве активных центров для осаждения Co²⁺ и ионов Al³⁺, которые притягиваются к графеновым нанолиткам из-за электростатических сил и сил Ван-дер-Ваальса. В данной работе в ходе исследования электрохимических свойств образцов с различной концентрацией (1, 3, 5, 7 и 10 г/л) графена в суспензии было выявлено, что при концентрации графена 5 г/л достигается самая высокая удельная емкость 974,1 Ф/г при скорости сканирования 10 мВ/с.

При получении нанокомпозита (Co-Al-NO₃ LDH/ PVA/GO/PVA)_n ^[62] использовали реакции адсорбции поливинилового спирта (PVA) с оксидом графена и LDH за счет гидрокси-, эпокси- и карбоксигрупп на поверхности GO и

гидроксильных групп на поверхности LDH, а при синтезе нанокомпозита (графен/TSCuPc/ MgAl LDH)_n [63] реакции адсорбции TSCuPc (3,4',4'',4'''-copper(II) phthalocyanine-tetrasulfonic acid tetrasodium salt – фталоцианин тетрасульфонат меди) с поверхностью графена через нековалентное π-π-взаимодействие, а с LDH за счет электростатического взаимодействия.

Таблица 5 – Условия синтеза и области применения слоев нанокомпозитов графена и оксидов металлов, полученных в условиях послойного синтеза

Подложка	«+» заряд. реагент для LbL синтеза	«-» заряд. реагент для LbL синтеза	Состав слоя	Свойства, применение	ссылка
ITO	PDDA- графен	Fe ₃ O ₄ NPs	(PDDA- графен/Fe ₃ O ₄) _n	детектирование H ₂ O ₂	[46]
стекло	PDDA	GO, TiO	(PDDA/GO/PD DA/TiO) ₂₀	активная генерация фототока и хорошая обратимость	[47]
PMMA	PEI	GO, Ti _{0.91} O ₂	(PEI/Ti _{0.91} O ₂ /PE I/ GO) _n	фотокатализ, солнечные батареи, суперконденсаторы и сенсоры	[48]
GO	b-PEI	Ti-BALDH, HAuCl ₄	(b- PEI)/TiO ₂ /Au) _n	анодный материал для литий-ионных батарей	[49]
GO	b-PEI	Ti-BALDH, CuCl ₂	(b-PEI)/Cu-Ti- O) _n	фотокатализ	[50]

кварц	PEI	GO, $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$	$\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ /графен	хранение и передача зарядов	[51]
PMMA	PEI	GO, TiO_2	(PEI/ TiO_2 /PEI/GO) _n	солнечные батареи и светодиоды	[52]
ITO, покрытое графеном	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	H_2O_2	Co_3O_4 /графен	электрокатализ	[54]
кварц, стекло, ITO	нафион/ MnO_2	нафион/графен	MnO_2 /графен	суперконденсаторы	[55]
стекло, нержавеющая сталь	MnSO_4	GO, NaOH	GO/ Mn_3O_4	суперконденсаторы	[56]
FTO	TiO_2 нано волокна	квантовые точки графена (GQDs)	(TiO_2 /GQDs) _n	устройства фотовольтаики	[57]
ITO	PDDA, TiO_2	GO	[графен/ TiO_2] _n	суперконденсаторы	[58]
Полисульфонная мембрана	TiO_2	GO	(TiO_2 -GO) _n	фотокаталитическая мембрана	[59]

дрожжевые клетки	дрожжи- (GO-NH ₃ ⁺ /PSS ⁻) и дрожжи- (PDDA ⁺ /GO-COO ⁻)	Fe ₃ O ₄	(GO-NH ₃ /GO-COO/GO-NH ₃ /Fe ₃ O ₄ /GO-NH ₃ /Fe ₃ O ₄) _n	биосенсор, тканевая инженерия	[64]
кварц, стекло, ITO	PDDA	PSS-графен, MnO ₂	(PDDA/PSS-графен/PDDA/MnO ₂) _n	суперконденсаторы	[65]
Ti	PDDA	GO, PMA	(PDDA/GO/PD DA/PMA) _n PMA= H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	анодный материал для литий-ионных батарей	[66]
-	PDDA	MnCoNiO ₂ , rGO	(PDDA/MnCoNiO ₂ /PDDA/rGO) _n	псевдо-конденсаторы	[67]
электрод N-типа: (100) ориентированный Si с SiO ₂ и Ti/Au)	PDDA	GO, ZnO-PSS	(PDDA/rGO/PDDA/ZnO) _n	сенсор на HCHO	[68]
кварц, пластины PET и промышленный PET	PDDA, PVP-capped ZnO	GO	rGO/ZnO	обработка разливов нефти и промышленных сточных вод	[69]

стекло, Si	PDDA	GO, $Ti_{0.87}O_2$	$GO_n-(Ti_{0.87}O_2)_n$ $(Ti_{0.87}O_2)_n-GO_n$	изменяемая гидрофильность под УФ излучением, транспорт жидкости	[70]
Si, стекло	PDDA	rGO, $Ti(O^nBu)_4^1$	$(rGO)_n-(TiO_2)_n$	самоочищающиеся оптоэлектронные устройства	[71]
стекло, кварц	PDDA	GO, $Ti_{0.87}O_2$	$(PDDA/GO/PDDA/Ti_{0.87}O_2)_n$	материал для создания каналов для транспортировки веществ	[72]

Таблица 6 – Условия синтеза и области применения слоев нанокompозитов графена и слоистых двойных гидроксидов металлов, полученных в условиях послойного синтеза

Подложка	«+» заряд. реагент для LbL синтеза	«-» заряд. реагент для LbL синтеза	Состав слоя	Свойства, применение	ссылка
ITO, PET	Co-Al СДГ	GO	$(Co-Al\ СДГ/GO)_{10-40}$	гибкий электрод для суперконденсаторов	[60]

ITO	PDDA, смесь 0.1 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.1 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	графен, NH_4OH (pH=12)	графен/ Co-Al СДГ	псевдо- суперконденсаторы	[61]
кварц, стекло	PVA	GO, Co-Al- NO_3 СДГ	(СДГ/PVA/GO/ PVA) _n	контролируемый переключатель и магнитно- электрический сенсор	[62]
ITO	PDADMAC , MgAl СДГ	графен	графен/ MgAl СДГ	материал для фотовольтаики	[63]
	PDADMAC , MgAl СДГ	графен/ TSCuPc^1	графен/TSCuPc / MgAl СДГ		

2 Методическая часть

2.1 Методики стандартизации поверхности подложек

В качестве подложек для синтеза нанослоев были использованы пластины монокристаллического кремния марки КЭФ и ориентацией $\langle 100 \rangle$ размером 0,35 x 10 x 25 мм, пластины стекла марки «Ilmglass» размером 0,22 x 10 x 3 мм и пластины пористого никеля марки НП-2 (110 PPI) размером примерно 5 x 20 мм.

Перед синтезом подложки пористого никеля обрабатывали в ацетоне под действием ультразвука в течение 10 минут на установке УЗВ - 1.3. Затем в течение 15 минут в 6М растворе HCl и далее трижды промывали дистиллированной водой и затем сушили в течение 30 минут при температуре 120°C. Пластины кремния после промывки в ацетоне обрабатывали в 70% растворе HNO₃ в течение 15 минут, многократно отмывали от избытка кислоты дистиллированной водой и затем обрабатывали в 0,1 М растворе KOH в течение 10 минут. Пластины стекла после промывки в ацетоне обрабатывали в смеси H₂SO₄ и H₂O₂ (7:3) в течение 10 минут, многократно отмывали дистиллированной водой и затем обрабатывали в 0,1 М растворе KOH в течение 10 минут.

Для приготовления растворов навеску соли растворяли в дистиллированной воде. Время между приготовлением растворов и синтезом составляло около 0,5 часа. pH растворов измеряли на ионометре “И-500” производства Аквилон.

Для синтеза были использованы следующие реактивы:

Mn(CH₃COO)₂ (ч.д.а), K₂S₂O₈ (ч.д.а), KOH (ч.д.а.), Cu(CH₃COO)₂·2H₂O (ч.д.а), NH₄CH₃COO (ч.д.а), NaNO₂ (ч.д.а), Ti₂(SO₄)₃ (ч.д.а), NH₄OH (ч.д.а), NaClO (ч.д.а), Co(CH₃COO)₂ (ч.д.а).

2.2 Методики синтеза нанослоев

Для проведения синтеза слоев методом ИН в автоматизированном режиме была использована специальная установка, показанная на рисунке 8. Установка состоит из блока управления, электромеханического привода, емкостей с химическими реагентами и блока подачи промывной жидкости. Ее испытания показали возможность выполнения синтеза слоев в процессе 100 и более циклов наслаивания.

Прошедшие предварительную обработку подложки последовательно обрабатывали путем погружения в растворы реагентов по определенной схеме, образующей элементарный цикл ИН, а именно в раствор первого реагента затем в промывную жидкость, далее в раствор второго реагента и снова в промывную жидкость. В результате такой обработки на поверхности подложки происходило образование одного нанослоя синтезированного вещества. Синтез последующих слоев осуществлялся за счет многократного повторения циклов ИН.

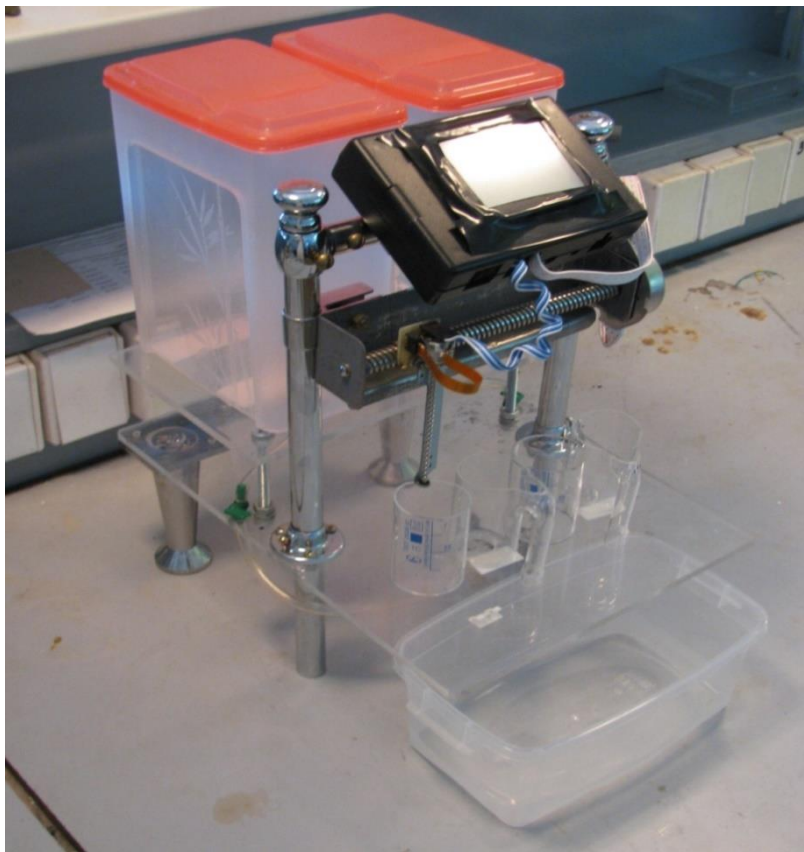


Рисунок 8 – Изображение автоматизированной установки для синтеза нанослоев методом ИН АК-МЛ-5.

Время обработки образцов первым реагентом составляло 30 секунд, вторым реагентом – 2 минуты, а промывной жидкостью – 10 секунд.

2.3 Методики получения водных суспензий графена

Водную суспензию графена получали методом электрохимического отслаивания в соответствии с методикой, описанной в статье ^[24], а именно, с помощью двухэлектродной ячейки, в которой в качестве материала рабочего электрода был использован графит, в качестве материала поляризующего электрода –

платина, а электролита – водный раствор 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с pH в пределах от 6,5 до 7,0. Напряжение на рабочий электрод подавалось равным +10 В. Процесс продолжался до полного растворения графитового электрода. После этого удаляли электролит, полученный осадок несколько раз методом декантации промывали дистиллированной водой, обрабатывали в течение 30 минут на лабораторной центрифуге «ОЛЦ-3П» при скорости вращения 3000 об/мин. В процессе обработки на центрифуге из суспензии удалялись наиболее крупные частицы графена. Затем, водную суспензию обрабатывали в течение 30 минут на ультразвуковой установке. Такой цикл постобработки повторяли три раза.

Для оценки качества полученной суспензии графен высушили и исследовали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 9).

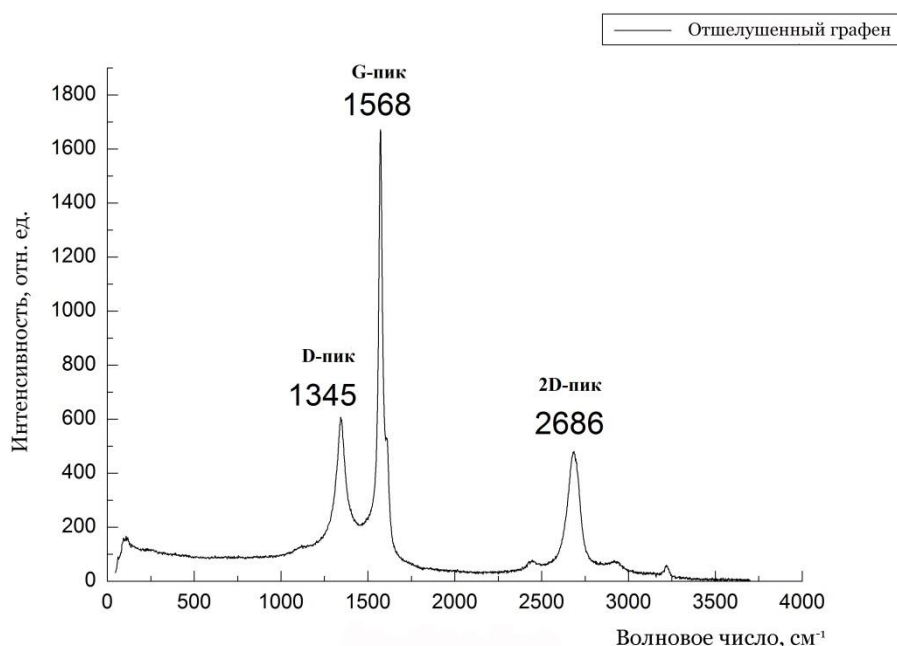


Рисунок 9 – Спектр комбинационного рассеяния графена

Как следует из этого спектра, синтезированные образцы характеризуются наличием пиков с максимумами 1345 и 1568 см⁻¹ и соотношение интенсивностей этих пиков равно 0,36. Кроме того, обращает на себя внимание наличие пика с максимумом 2686 см⁻¹. Согласно данным работы ^[73] эти особенности спектра свидетельствуют о сравнительно малом количестве дефектов в структуре графена и его “однослойности”.

2.4 Методики исследования синтезированных слоев

Синтезированные слои нанокомпозитов исследовались методами ИК-Фурье спектроскопии пропускания, спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской дифракции, циклической вольтамперометрии и измерения гальваностатических кривых заряда-разряда.

ИК-Фурье спектры пропускания слоев на поверхности кремния регистрировали на спектрометре IR Prestige-21 по дифференциальной методике по отношению к спектру пропускания пластины кремния без синтезируемого слоя. Измерения проводились при разрешении 4 см⁻¹ в диапазоне от 4000 см⁻¹ до 400 см⁻¹, число сканирований составляло 100.

Спектры комбинационного рассеяния получали на спектрометре SINTERRA с использованием лазера с длиной волны 532 нм для образцов нанокомпозитов, нанесенных на поверхность пластинки кварца методом послойного синтеза.

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов получали с помощью исследовательского комплекса Bruker D8 Discover в геометрии скользящего падения с использованием CuK α излучения ($\lambda = 0.154056$ нм).

Исследование морфологии синтезированных слоев проводили методами сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа Zeiss Merlin при ускоряющем напряжении 3 и 10 кВ.

Электрохимические характеристики электродов суперконденсатора, обработанных по методике ИН, определяли на установке состоящей из управляемого компьютером потенциостата Elins P-30I и 3-х электродной электрохимической ячейки, в которой в качестве рабочего электрода использовались пластины пористого никеля со слоями, синтезированными методом ИН, а платиновая фольга и хлорсеребряный электрод использовались соответственно в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения (рис. 10). В качестве электролита использовался 1М раствор KOH и 0,5 М Na₂SO₄ для исследования нанокомпозитов на основе оксида меди и оксидов марганца и титана соответственно. Массу электродов определяли на аналитических весах Ohaus Pioneer PA64.

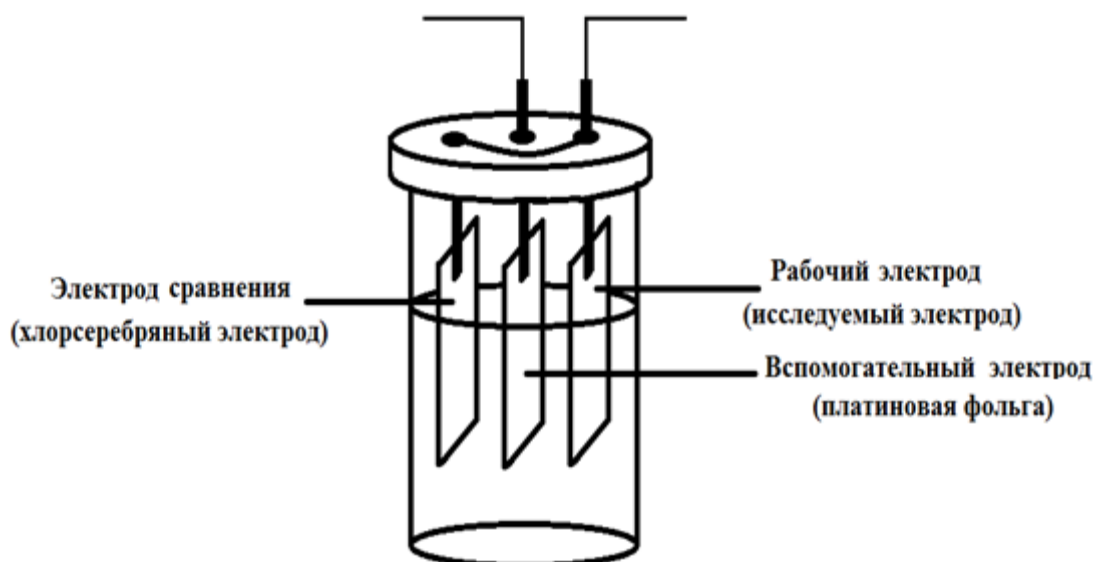


Рисунок 10 – Схема трех-электродной электрохимической ячейки.

2.5 Методики измерения электрохимических характеристик электродов суперконденсаторов

Метод циклической вольтамперометрии. Метод циклической вольтамперометрии дает возможность изучать электрохимические процессы, происходящие на электроде и в приэлектродном слое. Он основан на измерении тока, который возникает при наложении на электрод линейно изменяющегося во времени потенциала с различными скоростями развертки.

В рамках метода циклической вольтамперометрии могут быть выделены два основных типа регистрируемых электрохимических процессов, к первым относятся процессы, носящие характер заряжения, а ко вторым фарадеевские процессы. Фарадеевские процессы характеризуются пиками окисления и восстановления на анодной и катодной части кривой вольтамперограммы (рис. 11).

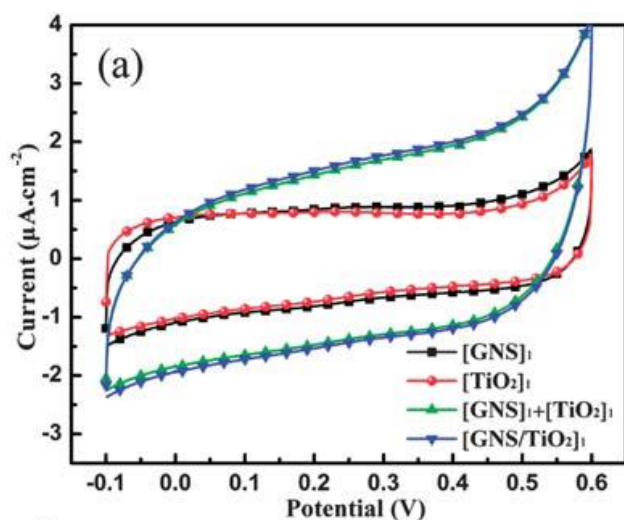


Рисунок 11 – Пример вольтамперометрической кривой [58]

В частности, из циклической вольтамперограммы может быть рассчитана величина емкости электрода по гистерезису прямого и обратного хода кривой, емкость (C) рассчитана по уравнению:

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\int i dt}{\Delta V} \quad (1)$$

где ΔV – величина потенциального окна, i – выборка тока, dt – промежуток времени выборки [74].

Измерение удельной емкости суперконденсатора методом гальваностатических кривых заряда-разряда. Метод гальваностатических кривых заряда-разряда основан на изучении зарядки суперконденсатора при постоянном токе до заданного потенциала и его дальнейшей разрядке при постоянном токе. При этом удельная емкость суперконденсатора вычисляется по скорости изменения напряжения при разряде постоянным током. Скорость изменения напряжения вычисляется графическим путем из анализа экспериментальных кривых. Она принимается равной тангенсу угла наклона линейного участка кривой разряда. При этом, значение удельной емкости (Ф/г) суперконденсатора рассчитывается по следующей формуле:

$$C = \frac{I}{dV/dt} m, \quad (2)$$

где I (мА) и dV/dt (мВ/с), соответственно, используемый гальваностатический ток и тангенс угла наклона линейного и симметричного участка кривой разряда, а m (г) – масса электрохимически активного материала электрода [75].

Измерение электрохимической стабильности суперконденсатора.

Электрохимическую стабильность суперконденсатора измеряют в процессе многократного повторения циклов заряда-разряда. Например, после каждых 100 циклов измеряют удельную емкость по уравнению (2) и строят зависимость удельной емкости суперконденсатора от количества циклов заряд-разряд. Из полученной зависимости делают вывод о стабильности электрохимических свойств исследуемого суперконденсатора.

3 Экспериментальная часть

3.1 Синтез и исследование слоев нанокompозитов, содержащих гидратированный оксид меди и графен

Слои состава $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /графен синтезировали с использованием раствора графена с концентрацией 2 мг/мл и равновесным pH, а также раствора аммиаката меди $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6(\text{CH}_3\text{COO})_2$, полученный растворением $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0,01 М и $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ($C = 0,1$ М) в деионизованной воде. pH данного раствора был равен 9,5 и это значение достигалось прибавлением к нему раствора NH_4OH . В процессе синтеза подложку выдерживали в растворе аммиаката меди и суспензии графена соответственно в течение 30 секунд и 2 минут. Удаление избытка каждого из реагентов осуществлялось путем промывки подложки в дистиллированной воде в течение 30 сек.

Как следует из результатов СЭМ (рис. 12) слой состоит из нанолистков оксида графена с размерами около 2-3 мкм и наностержней оксида меди с диаметром 8-10 нм и длиной до 150 нм. Результаты рентгенодифракционного анализа указывают на кристаллическую структуру оксида меди и позволяют отнести ее к моноклинной (рис. 13).

С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 14) по характеристическим D- и G-пикам в области 1348 см^{-1} и 1597 см^{-1} в соответствии с работой [73] было установлено наличие в синтезированном слое графена. Другие наблюдаемые в области до 1000 см^{-1} в спектре пики соответствуют, по нашему мнению, комбинационному рассеянию света на фонах материала подложки - стекла. Интенсивность D-пика графена зависит от наличия дефектов структуры, оборванных связей на краях плоскостей, в то время как G-пик отвечает за упорядоченные sp^2 -гибридизованные атомы углерода.

Анализ ИК-спектра (рис. 15) показал наличие sp^2 -гибридизованных атомов углерода (полоса поглощения с максимумом при 1572 см^{-1}), соответствующих графену. Обращают на себя внимание также полосы поглощения с максимумами при 1395 см^{-1} и 1090 см^{-1} , которые соответствуют поглощению кислородсодержащих функциональных групп, а именно карбокси- $\text{C}=\text{O}$ и эпокси-группам соответственно [76]. Широкая интенсивная полоса поглощения в районе от 750 до 400 см^{-1}

соответствует валентным колебаниям меди и кислорода. Кроме того, по полосе поглощения с максимумом при 3348 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям О-Н связей в воде можно сделать вывод, что оксид меди гидратирован.

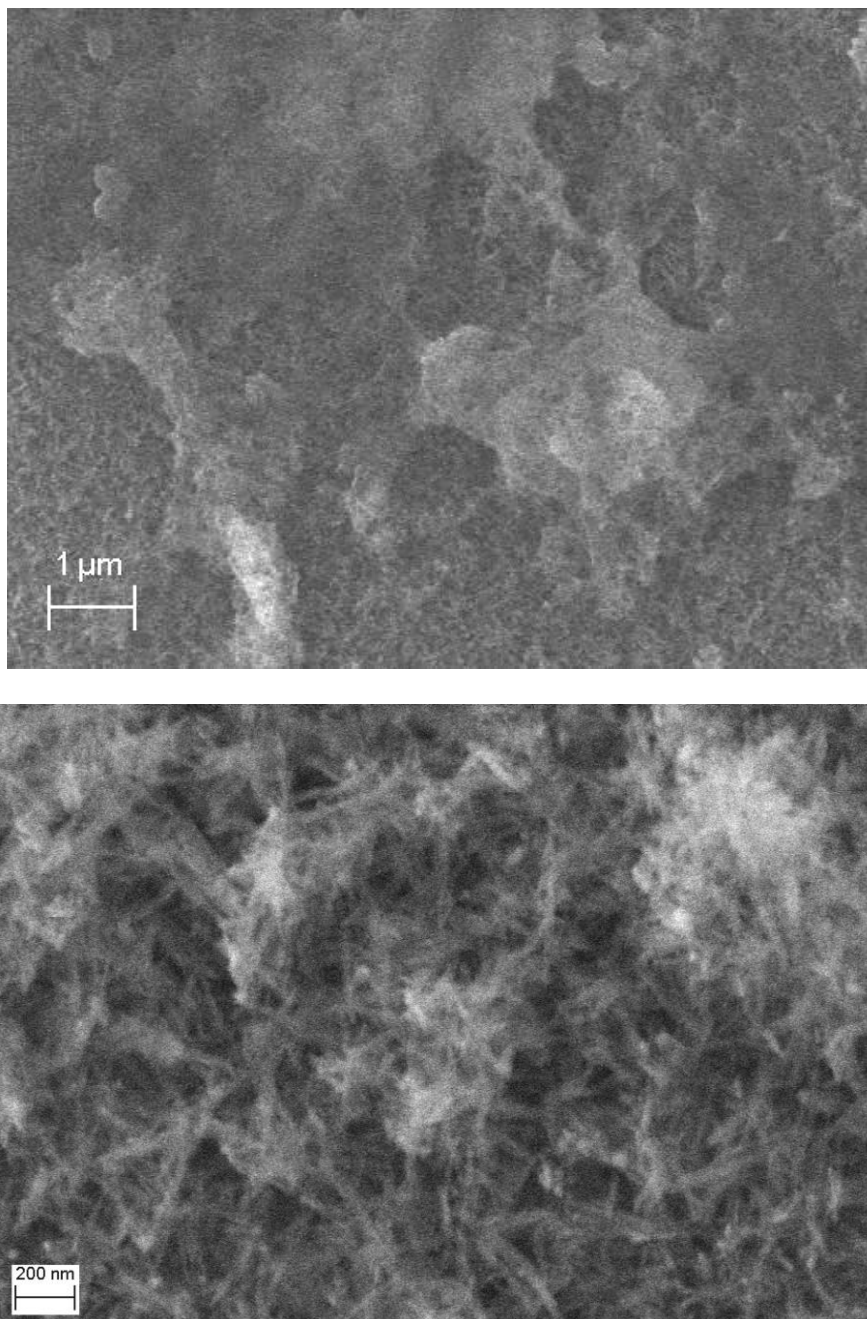


Рисунок 12 – Электронные микрофотографии слоя, синтезированного на поверхности кремния в результате 30 циклов наслаивания с использованием в качестве реагентов раствора аммиаката меди и суспензии графена

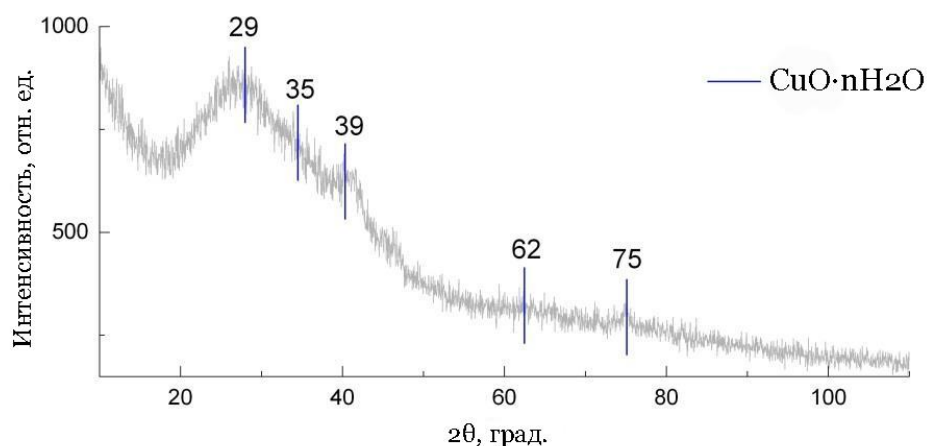


Рисунок 13 – Рентгеновская дифрактограмма слоя, синтезированного на поверхности кремния в результате 60 циклов наслаивания с использованием в качестве реагентов раствора аммиаката меди и суспензии графена

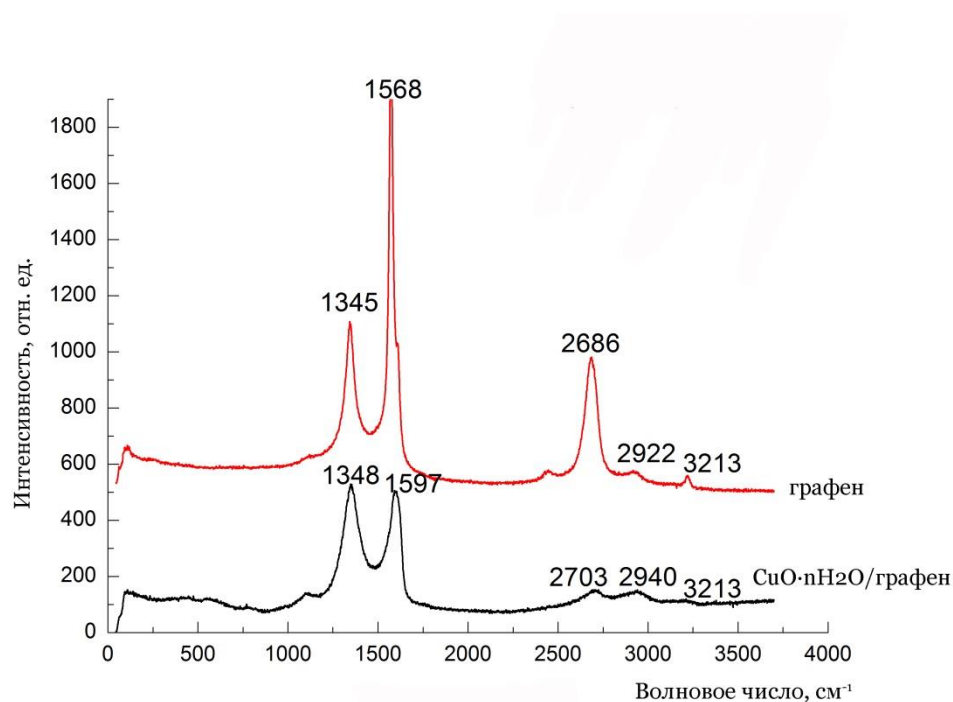


Рисунок 14 – Спектр комбинационного рассеяния слоя, синтезированного на поверхности стекла в результате 30 циклов наслаивания с использованием в качестве реагентов раствора аммиаката меди и суспензии графена

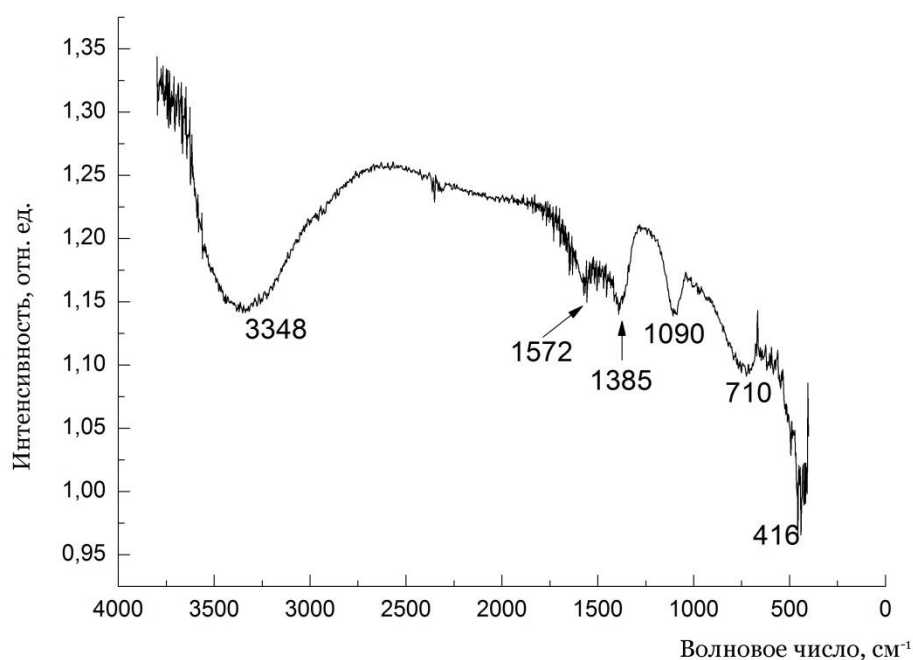


Рисунок 15 – ИК-Фурье спектр пропускания слоя, синтезированного на поверхности кремния в результате 30 циклов наслаивания с использованием в качестве реагентов раствора аммиаката меди и суспензии графена

3.2 Синтез и исследование слоев нанокompозитов, содержащих оксид титана и графен

Нанокompозит графена и оксида титана синтезировали, используя 0,01M раствор $Ti_2(SO_4)_3$ с pH равным 2,7 и суспензию графена в воде с концентрацией 2 мг/мл в которую были добавлены до концентрации 0,01 M соль $NaNO_2$ и раствор NaOH до pH равного 9,5. Время обработки подложки в растворах реагентов составляло 3 минуты, а время удаления избытка реагентов 30 секунд.

Как следует из электронной микрофотографии, показанной на рис. 16, в составе синтезированного слоя можно выделить наночастицы гидратированного оксида титана размером около 10-50 нм и планарные структуры, которые, по-видимому, являются нанолитками графена на поверхности которого находится слой или наночастицы оксида титана.

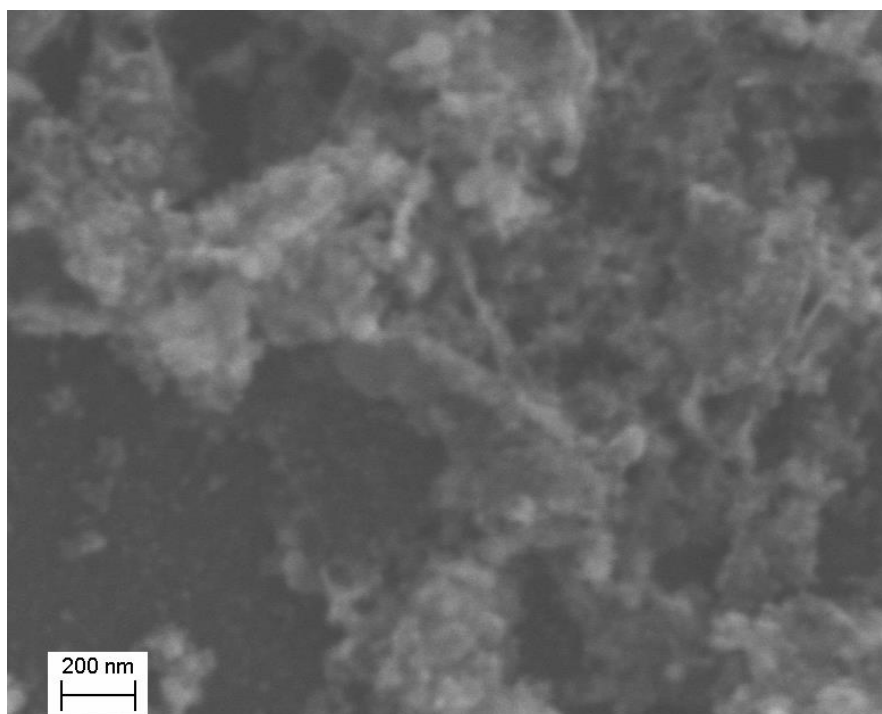


Рисунок 16 – Электронная микрофотография слоя, синтезированного на поверхности кремния в результате 30 циклов наслаивания с использованием в качестве реагентов раствора сульфата титана и суспензии графена в смеси с растворами NaNO_2 и NaOH

Спектр комбинационного рассеяния синтезированного слоя представлен на рис. 17 и в нем можно отметить характеристические пики в области 1346 и 1598 см^{-1} соответствующие D- и G-пикам графена, причем увеличение интенсивности D-пика по сравнению с G-пиком говорит о сильном разупорядочении структуры графена. Пики с максимумами при 153 см^{-1} , 551 см^{-1} и 637 см^{-1} можно отнести к колебаниям связей титан-кислород в оксиде титана ^[39,57].

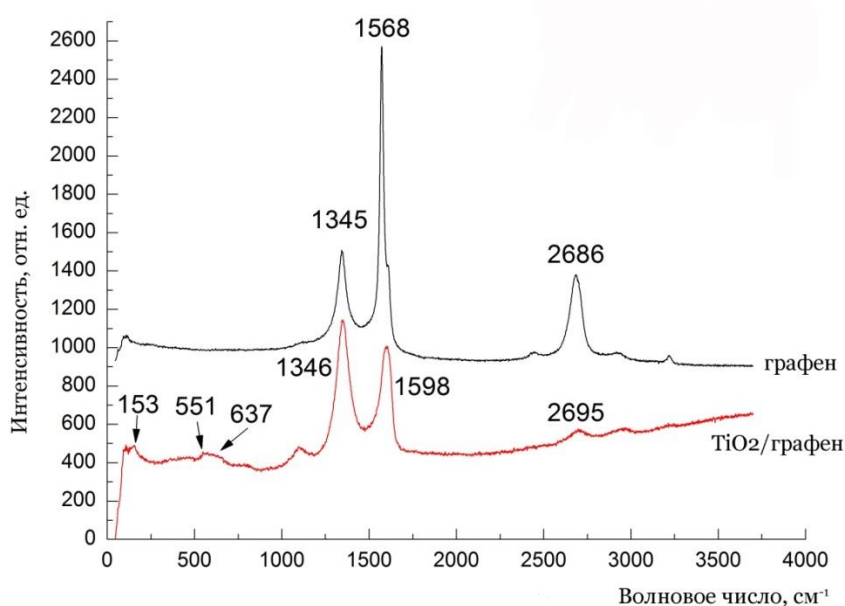


Рисунок 17 – Спектр комбинационного рассеяния слоя, синтезированного на поверхности стекла в результате 30 циклов наслаивания с использованием в качестве реагентов раствора сульфата титана (III) и суспензии графена в смеси с растворами NaNO_2 и NaOH

Исследование методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 18) показало наличие в спектре полос с максимумами поглощения при 763 и 450 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям связей Ti-O в диоксиде титана и полос с максимумами при 1052 см^{-1} и 1129 см^{-1} , характерных соответственно для валентных колебаний связей C-O эпоксигрупп и C-OH ^[76]. Полосы с максимумами при 3371 и 1651 см^{-1} свидетельствует о присутствии в синтезированном слое молекул воды.

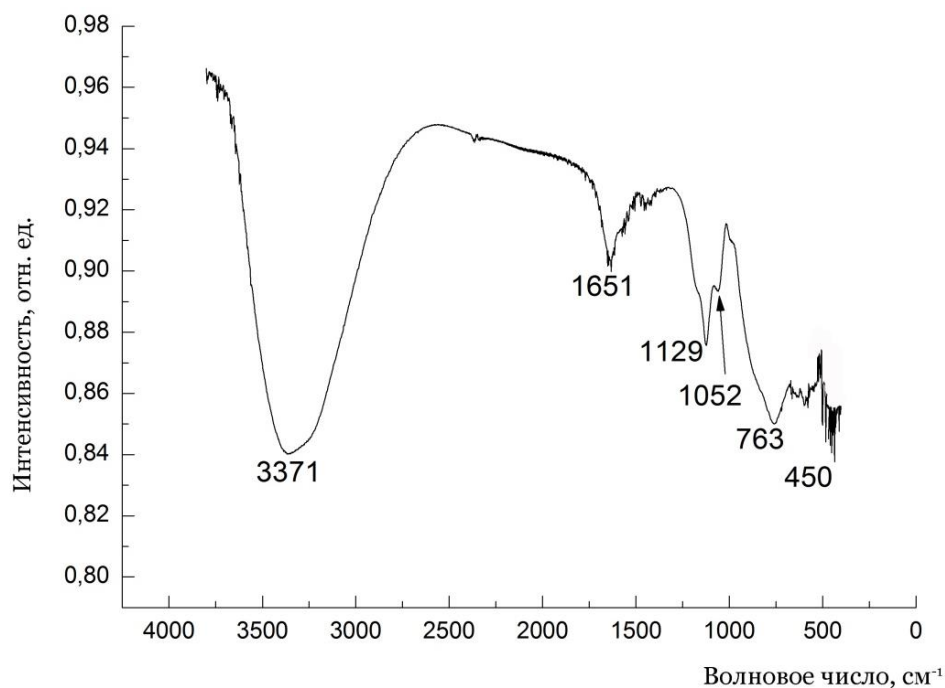


Рисунок 18 – ИК-Фурье-спектр слоя, синтезированного на поверхности кремния в результате 30 циклов наслаивания с использованием в качестве реагентов раствора сульфата титана (III) и суспензии графена в смеси с растворами NaNO_2 и NaOH

3.4 Синтез и исследование слоев нанокompозитов, содержащих оксид марганца и графен

Марганец-графен-содержащие слои синтезировали с использованием 0,01 М раствора $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и суспензии графена с концентрацией 2 мг/мл. Причем в суспензию графена добавляли до концентрации 0,05 М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и до значения $\text{pH} = 9,5$ раствор KOH . Время выдержки в растворе ацетата марганца и суспензии графена составляло соответственно 30 сек и 2 мин.

Синтезированный слой характеризуется электронной микрофотографией, показанной на рис. 19, согласно которой он состоит из наночастиц с размером примерно 30-100 нм, наиболее вероятно относящихся к марганец-кислородному соединению и микрочастиц неправильной формы преимущественно планарной или “скомканной” планарной формы с размером 2-3 микрона. Данные микрочастицы наиболее вероятно являются нанолитками графена на поверхности которых находится слой и наночастицы марганец-кислородных соединений.

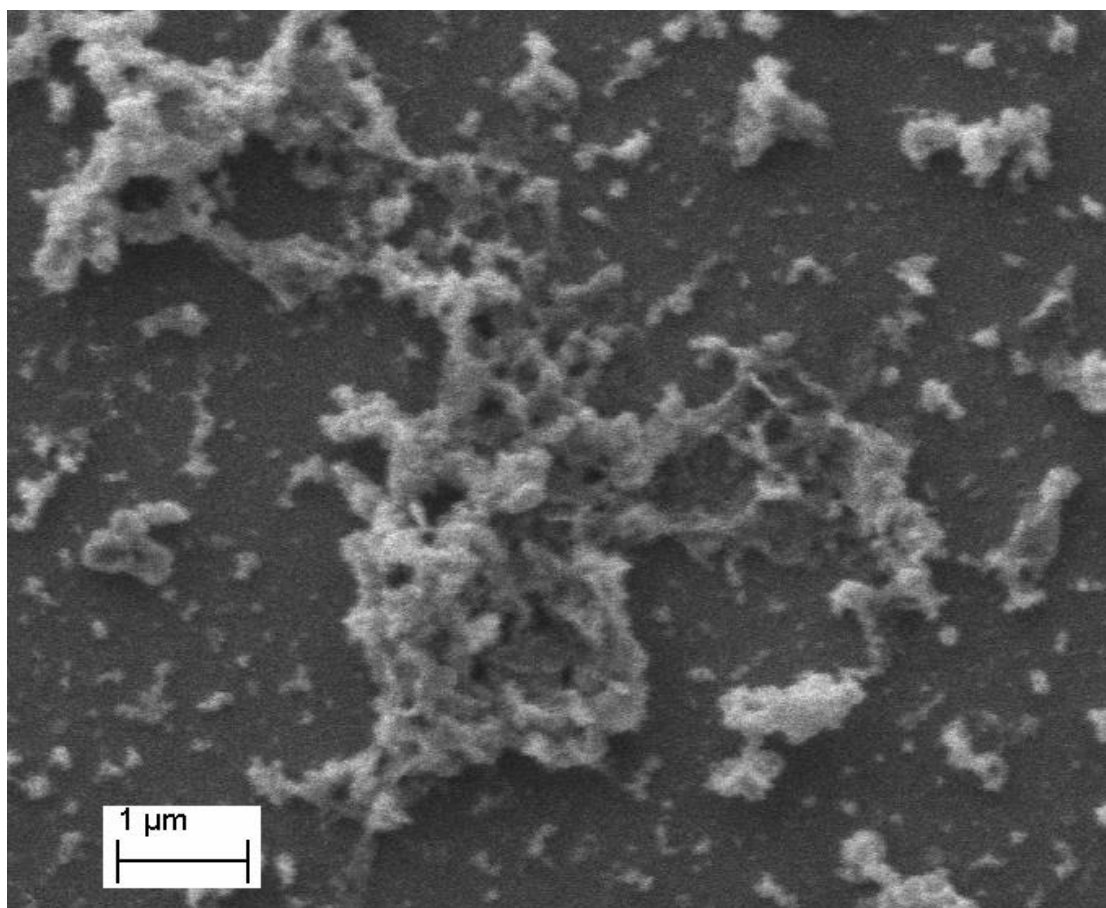


Рисунок 19 – Электронная микрофотография слоя, синтезированного на поверхности кремния в результате 30 циклов наслаивания с использованием в качестве реагентов раствора ацетата марганца и суспензии графена в смеси с растворами $K_2S_2O_8$ и KOH

Спектр комбинационного рассеяния синтезированного в результате 30 циклов наслаивания слоя представлен на рис. 20, согласно которому графен присутствует в образце в виде разупорядоченной структуры толщиной более чем 2 монослоя (об этом свидетельствуют пики 1351 см^{-1} , 1605 см^{-1} , 2699 см^{-1}), пик в области 631 см^{-1} , вероятно, соответствует металл-кислородному соединению марганца.

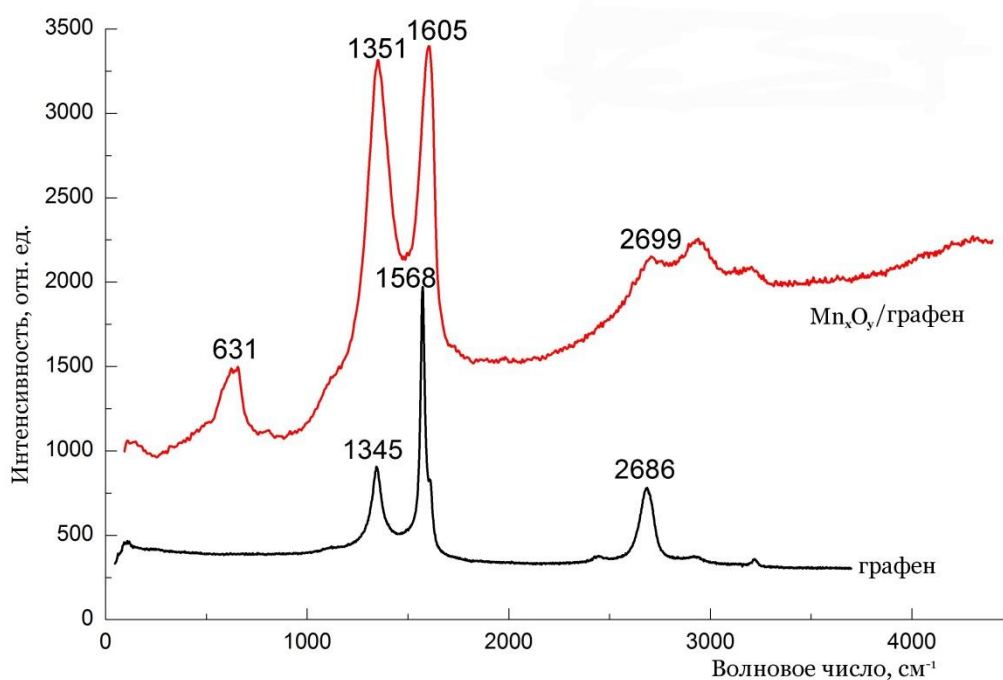


Рисунок 20 – Спектр комбинационного рассеяния слоя, синтезированного на поверхности стекла в результате 30 циклов наслаивания с использованием в качестве реагентов раствора ацетата марганца и суспензии графена в смеси с растворами $K_2S_2O_8$ и KOH

3.5 Изучение электрохимических свойств слоев нанокompозитов, синтезированных на поверхности пористого никеля

Как известно, суперконденсаторы с электродами из оксидов или гидроксидов ряда металлов в последнее время привлекают все большее внимание как альтернатива традиционным источникам тока. При разработке новых электродов с эффектом псевдоемкости ставится задача получения на проводящей подложке сколь угодно сложной формы нанослоев ряда оксидов или гидроксидов металлов, которые состоят из нанокристаллов размером в несколько нанометров. Именно кристаллы такого размера позволяют, с одной стороны, достичь высокой удельной поверхности электрода и, с другой – увеличить скорость электрохимических процессов.

В настоящей работе проведены испытания синтезированных на поверхности пористого никеля слоев нанокompозитов графена и меди, титана или марганца в качестве электродов суперконденсаторов. Для этого на поверхность предварительно взвешенных образцов пористого никеля наносились в результате 60 циклов

наслаивания данные слои, затем образцы сушились в течение 30 минут на воздухе при температуре 120°C и вновь взвешивались. Оказалось, что прирост веса после синтеза составил соответственно 2, 1,5 и 1,8 мг. Далее пластины пористого никеля помещались в качестве электрода в электрохимическую ячейку, подробно описанную в методической части. Электролитами в данной ячейке при определении удельной емкости слоев нанокompозитов на основе оксидов марганца и титана служили водные растворы 0,5 М Na_2SO_4 , а на основе оксида меди - 1 М КОН. Затем проводилось измерение циклических вольтамперограмм и кривых заряда-разряда из последних рассчитывалась с учетом веса нанесенного слоя удельная емкость. Однако, эксперименты показали, что образцы пористого никеля со слоем композита графена и оксида титана имеют высокое сопротивление и для них значения удельной емкости определены быть не могут. Экспериментальные результаты для образцов на основе композитов графена с оксидами меди показаны на рис. 21 и 22.

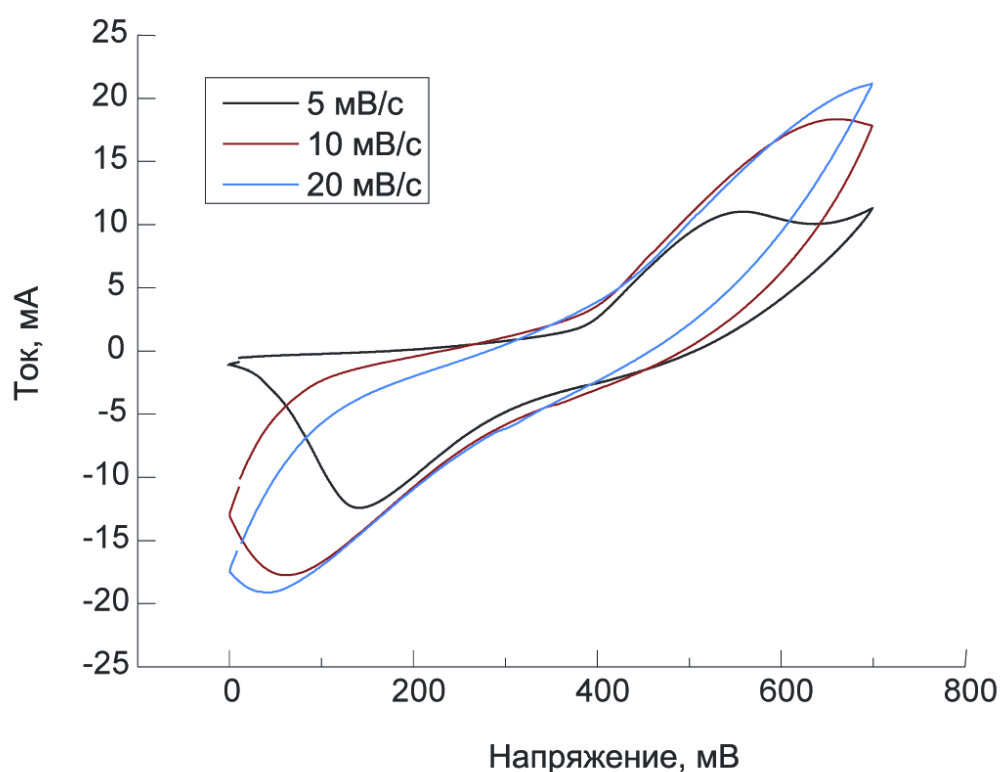


Рисунок 21 – Циклические вольтамперограммы, полученные при скорости сканирования 5, 10, 20 мВс для электрода на основе пеноникеля и слоя нанокompозита оксида меди и графена, синтезированного в результате 60 циклов наслаивания.

Как следует из полученных зависимостей образец нанокompозита с оксидом меди на ЦВА характеризуется пиками окисления и восстановления меди $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ и $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ при потенциале соответственно 540-560 мВ и 140-160 мВ [77], при этом значения удельной емкости при плотности тока 1, 2 и 5 А/г составили соответственно 760, 365 и 183 Ф/г.

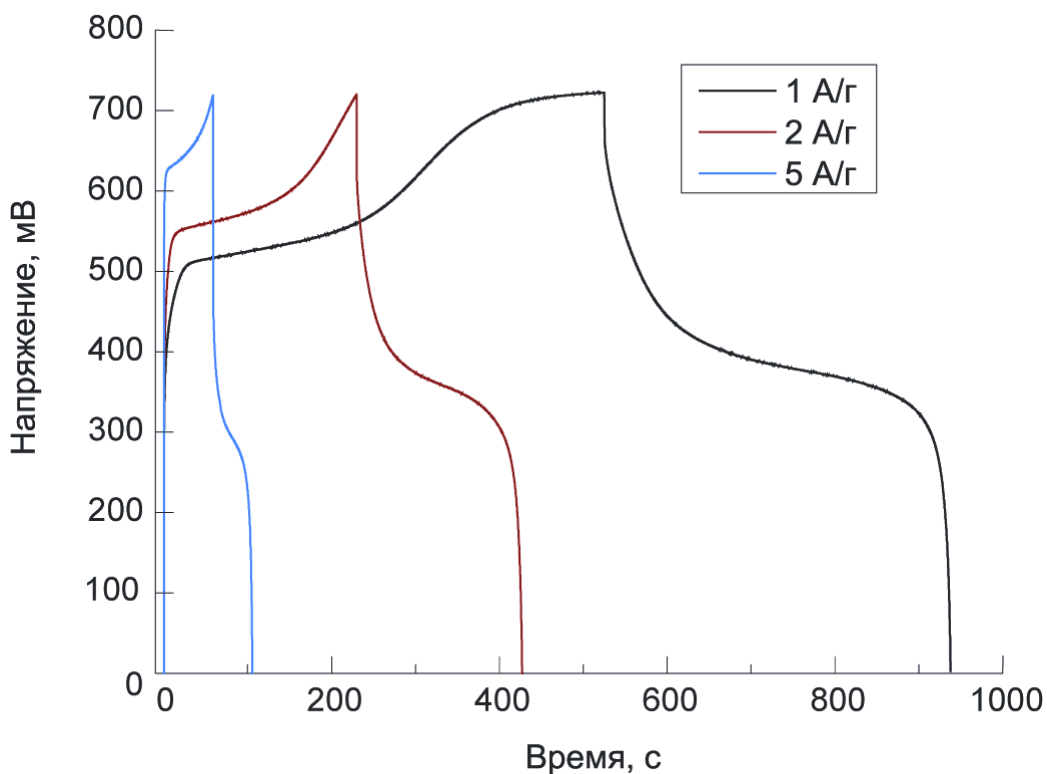


Рисунок 22 – Кривые заряда-разряда полученные при плотности тока 1, 2 и 5 А/г для электрода на основе пеноникеля и слоя нанокompозита оксида меди и графена, синтезированного в результате 60 циклов наслаивания.

Электрохимические характеристики электрода на основе пеноникеля и композита с марганец-кислородными слоями, синтезированными в результате 60 циклов наслаивания, представлены на рисунках 23 и 24. Как следует из этих результатов на поверхности такого электрода протекают электрохимические реакции окисления $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ при напряжении 850-960 мВ и $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ в области потенциала 340-450 мВ [78].

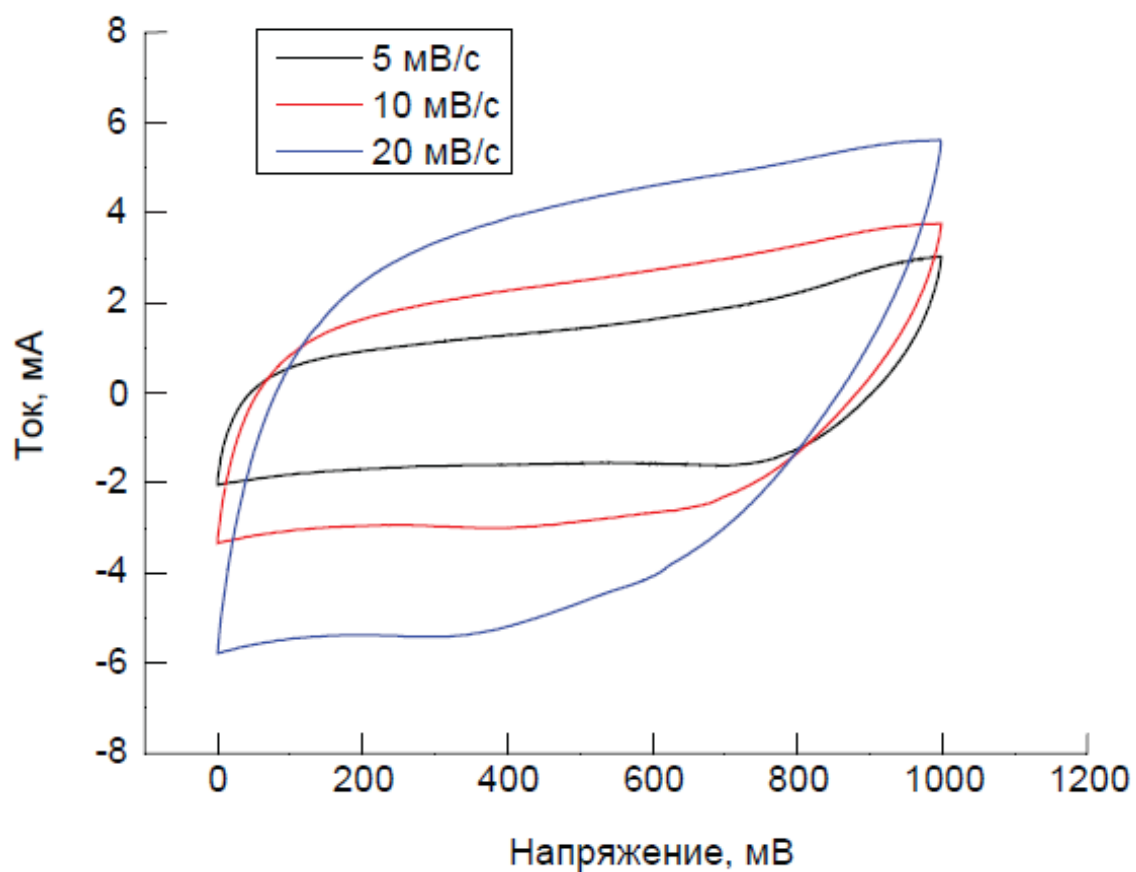


Рисунок 23 – Циклические вольтамперограммы, полученные при скорости сканирования 5, 10, 20 мВ/с для электрода на основе пеноникеля и слоя нанокompозита оксида(гидроксида) марганца и графена, синтезированного в результате 60 циклов наслаивания.

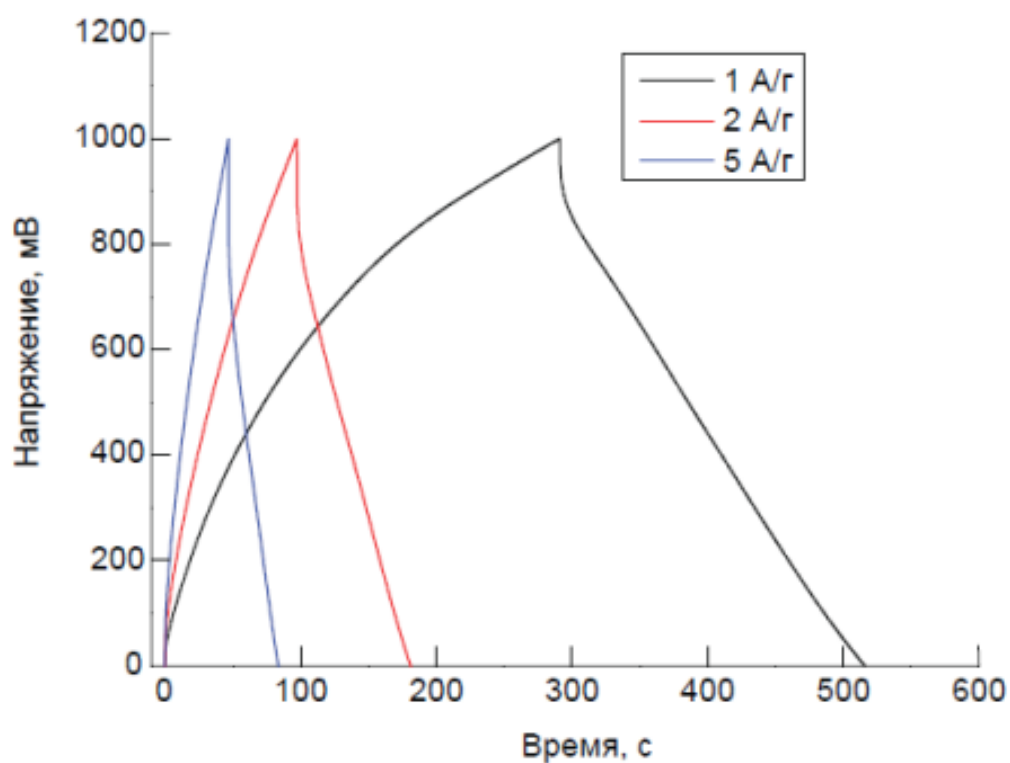


Рисунок 24 – Кривые заряда-разряда полученные при плотности тока 1, 2 и 5 А/г для электрода на основе пеноникеля и слоя нанокompозита оксида(гидроксида) марганца и графена, синтезированного в результате 60 циклов наслаивания.

Из кривых заряда-разряда была рассчитана удельная емкость которая составила при плотности тока 1, 2 и 5 А/г соответственно 225, 97 и 42 Ф/г.

4 Обсуждение результатов

Прежде всего следует отметить, что согласно литературным данным образование нанокompозитов графена и оксидов металлов возможно благодаря катион- π взаимодействию между π -электронами графена и катионами металлов, а также формированию связей между кислородсодержащими группами графена и катионами металлов.

Для объяснения наблюдаемых процессов образования слоя нанокompозита графена и гидратированного оксида меди можно предположить, что при обработке подложки кремния в растворе аммиаката меди на поверхности образуется слой адсорбированных аминокомплексов меди. При последующей промывки подложки в воде происходит замещение молекул аммиака на молекулы воды и гидроксильные группы в результате чего образуются гидрат-гидроксильные комплексы меди, которые в результате самосборки формируют наностержни гидратированного оксида меди. На следующем этапе синтеза при помещении в суспензию графена в результате реакций взаимодействия с карбоксильными группами графена данные наностержни являются центрами адсорбции нанолистков графена и это приводит к образованию нанослоя композита. Повторное помещение образца в раствор аммиаката меди приводит к адсорбции аминокомплексов меди с участием свободных карбоксильных групп графена и, таким образом, при многократном повторении циклов наслаивания наблюдается воспроизводимый циклический рост толщины слоя нанокompозита, содержащего как нанолистики графена, так и наностержни оксида меди. Важно, что нанолистики графена в таком нанокompозите выступают, вероятно, в качестве своеобразной мембраны, которая препятствует укрупнению и слипанию наностержней оксида меди.

Что касается синтеза слоев нанокompозитов графена и титан- и марганец-кислородных слоев, то при их синтезе кроме реакций адсорбции происходят и окислительно-восстановительные реакции в слое адсорбированных ионов. Так, катионы титана(III) окисляются до титана(IV), а катионы марганца(II) до катионов марганца(III или IV). Благодаря этим реакциям на поверхности подложки в ходе синтеза образуются слои данных металл-кислородных соединений, которые являются

нерастворимыми в растворах используемых реагентов и, кроме того, служат на каждом цикле наслаивания подложками для адсорбции нанолиستков графена.

Если сравнивать полученные в настоящей работе значения удельной емкости электрода на основе нанокompозита оксида меди и графена, например для тока заряда – разряда равного 1 А/г значение 760 Ф/г, с известными из литературы значениями емкости то следует отметить, что наивысшие значения в 498 и 431 Ф/г получены в работах ^[77,79]. Существенно более высокое значение, достигнутое в ходе проведенных экспериментов по всей вероятности может быть объяснено наименьшими размерами наночастиц оксида меди и наличием в составе слоя нанолистков графена, который, с одной стороны, задает высокое значение удельной поверхности, а, с другой - уменьшает сопротивление слоя нанокompозита. Важно, что при синтезе слоя нанокompозита данного состава в суспензии графена не было молекул окислителей и ее рН был близок к нейтральному.

В то время как методика получения слоев нанокompозитов в состав которых входили оксиды титана и марганца подразумевает обработку подложки в суспензии графена с анионами окислителя, а именно, нитрит и персульфат анионами. По-видимому, в этой суспензии на стадии ее приготовления происходит окисление графена и на поверхность подложки графен наносится уже в виде оксида графена, который, как известно, является диэлектриком и вследствие этого повышает сопротивления слоя нанокompозита.

Основные результаты и выводы

1. Впервые найдены условия послойного синтеза слоев нанокompозитов, содержащих в своем составе графен и гидратированный оксид металла из ряда оксидов (гидроксидов) меди, титан, или марганец.

2. Исследование синтезированных слоев выполнено методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, ИК-Фурье спектроскопии пропускании, спектроскопии комбинационного рассеяния и дифракции рентгеновских лучей. Электрохимические свойства электродов суперконденсаторов на основе пеноникеля и синтезированных слоев изучены методами циклической вольтамперометрии и измерения гальваностатических кривых заряда-разряда.

3. Результаты исследований указывают на образование на поверхности подложек в процессе послойного синтеза слоев нанокompозитов, состоящих из графена и наночастиц металл-кислородных соединений, причем оксид меди в составе слоя имеет морфологию наностержней диаметром примерно 10 нм и длиной до 150 нм, а металл-кислородные соединения других металлов - как наночастиц размером от 10 и до 100 нм.

4. Исследования электрохимических свойств суперконденсаторов с электродами на основе пеноникеля со слоями, синтезированными в результате 60 циклов наслаивания, показали, что при токе заряда-разряда в 1 А/г электроды со слоями графена и металл-кислородных соединений марганца имеют емкость равную 225 Ф/г, а со слоями графена и оксида меди – 760 Ф/г.

Список цитированной литературы

- (1) Алесковский, В. Б. *Стехиометрия и синтез твердых соединений*; 1976.
- (2) Алесковский, В. Б. *Химия надмолекулярных соединений*; 1996.
- (3) Iler, R. K. *Journal of Colloid and Interface Science* **1966**, 21, 569–594.
- (4) Nicolau, Y. F. Патент US N 4675207A.
- (5) Толстой, В. П.; Богданова, Л. П.; Митюкова, Г. В. Авт. свид. N 1386600 СССР, 1988.
- (6) В.П. Толстой. *Успехи химии* **2006**, 75 (2).
- (7) Nicolau, Y. F.; Dupuy, M.; Brunel, M. *Journal of The Electrochemical Society* **1990**, 137 (9), 2915–2924.
- (8) Гулина, Л. Б.; Толстой, В. П. *Журнал Общей Химии* **1999**, 10 (9), 1593–1597.
- (9) Толстой, В. П. *Журнал неорганической химии* **1993**, 38, 1146–1148.
- (10) Толстой, В. П. *Журнал прикладной химии* **1999**, 72 (8), 1259–1261.
- (11) Толстобров, Е. В.; Толстой, В. П.; Мурин, И. В. *Неорганические материалы* **2000**, 36 (9), 1082–1086.
- (12) Minteq Visual; [Http://vminteq.lwr.kth.se/](http://vminteq.lwr.kth.se/). .
- (13) Hydra-Medusa; [Https://sites.google.com/site/chemdiagr/home](https://sites.google.com/site/chemdiagr/home). .
- (14) Толстой, В. П. *Диссертация д.х.н.* **2009**.
- (15) Алтангэрэл, Б. *Диссертация к.х.н.* **2007**.
- (16) Алтангэрэл, Б. *Вестник СПбГУ* **2006**, 4 (4), 106–111.
- (17) Толстой, В. П.; Алтангэрэл, Б. *Журнал Общей Химии* **2006**, 76 (11), 1792–1794.
- (18) Tolstoy, V. P.; Altangerel, B. *Materials Letters* **2007**, 61 (1), 123–125.
- (19) Park, S.; Ruoff, R. S.; Engineering, M. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4 (4), 217–224.
- (20) Cote, L. J.; Kim, J.; Tung, V. C.; Luo, J.; Kim, F.; Huang, J. *Pure and Applied Chemistry* **2010**, 83 (1), 95–110.
- (21) Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. *Nature nanotechnology*

2008, 3 (2), 101–105.

- (22) Mcallister, M. J.; Li, J.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. a; Liu, J.; Herrera-alonso, O. M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud, R. K.; Aksay, I. a. *Chemistry of Materials* **2007**, 19 (4), 4396–4404.
- (23) Kashyap, S.; Mishra, S.; Behera, S. K.; Kashyap, S.; Mishra, S.; Behera, S. K. *Journal of Nanoparticles* **2014**, 2014, 6.
- (24) Parvez, K.; Wu, Z. S.; Li, R.; Liu, X.; Graf, R.; Feng, X.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136 (16), 6083–6091.
- (25) Konios, D.; Stylianakis, M. M.; Stratakis, E.; Kymakis, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, 430, 108–112.
- (26) Lee, Y. J.; Huang, L.; Wang, H.; Sushko, M. L.; Schwenger, B.; Aksay, I. A.; Liu, J. *Colloids and Interface Science Communications* **2015**, 8, 1–5.
- (27) Fallis, A. . *Journal of Chemical Information and Modeling* **2013**, 53 (9), 1689–1699.
- (28) Konakov, Y. V; Ovid'ko, I. A.; Sheinerman, A. G. *Reviews on Advanced Materials Science* **2014**, 37 (1-2), 83–89.
- (29) Ovid'ko, I. A. *Reviews on Advanced Materials Science* **2014**, 38, 190–200.
- (30) Konakov V.G., Ovid'ko I.A., Borisova N.V., Solovyeva E.N., Golubev S.N., Kurapova O.Yu., N. N. N. and A. I. Y. *Reviews on Advanced Materials Science* **2014**, 39, 41–47.
- (31) Ovid'ko, I. a. *Reviews on Advanced Materials Science* **2013**, 34 (1), 19–25.
- (32) Dai, J.; Wang, G.; Ma, L.; Wu, C. *Reviews on Advanced Materials Science* **2015**, 40, 60–71.
- (33) Zheng, Q.; Zhang, B.; Lin, X.; Shen, X.; Yousefi, N.; Huang, Z.-D.; Li, Z.; Kim, J.-K. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 25072–25082.
- (34) Liu, T.; Wang, K.; Song, S.; Brouzgou, A.; Tsiakaras, P.; Wang, Y. *Electrochimica Acta* **2016**, 194, 228–238.
- (35) Wu, Z.-S.; Zhou, G.; Yin, L.-C.; Ren, W.; Li, F.; Cheng, H.-M. *Nano Energy* **2012**, 1 (1), 107–131.

- (36) Ma, Y.; Chang, H.; Zhang, M.; Chen, Y. *Advanced Materials* **2015**, 27 (36), 5296–5308.
- (37) Ghosh, A.; Lee, Y. H. *ChemSusChem* **2012**, 5 (3), 480–499.
- (38) Lü, K.; Zhao, G.; Wang, X. *Chinese Science Bulletin* **2012**, 57 (11), 1223–1234.
- (39) Ong, W.-J.; Tan, L.-L.; Chai, S.-P.; Yong, S.-T.; Mohamed, A. R. *Nanoscale* **2014**, 6 (4), 1946–2008.
- (40) Upadhyay, R. K.; Soin, N.; Roy, S. S. *RSC Advances* **2014**, 4 (8), 3823.
- (41) Gupta Chatterjee, S.; Chatterjee, S.; Ray, A. K.; Chakraborty, A. K. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, 221 (2), 1170–1181.
- (42) Liu, B.; Ouyang, X.; Ding, Y.; Luo, L.; Xu, D.; Ning, Y. *Talanta* **2016**, 146, 114–121.
- (43) Fu, C.; Chen, T.; Qin, W.; Lu, T.; Sun, Z.; Xie, X.; Pan, L. *Ionics* **2015**, 555–562.
- (44) Onyszko, M.; Urbas, K.; Aleksandrak, M.; Mijowska, E. *Polish Journal of Chemical Technology* **2015**, 95–103.
- (45) He, J.; Liu, Y.; Meng, Y.; Sun, X.; Biswas, S.; Shen, M.; Luo, Z.; Miao, R.; Zhang, L.; Mustain, W. E.; Suib, S. L. *RSC Adv.* **2016**, 6 (29), 24320–24330.
- (46) Liu, X.; Zhu, H.; Yang, X. *Talanta* **2011**, 87 (1), 243–248.
- (47) Yao, H.-B.; Wu, L.-H.; Cui, C.-H.; Fang, H.-Y.; Yu, S.-H. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20 (25), 5190.
- (48) Tu, W.; Zhou, Y.; Liu, Q.; Tian, Z.; Gao, J.; Chen, X.; Zhang, H.; Liu, J.; Zou, Z. *Advanced Functional Materials* **2012**, 22 (6), 1215–1221.
- (49) Hao, B.; Yan, Y.; Wang, X.; Chen, G. *Nanoscale* **2013**, 5 (21), 10472–10480.
- (50) Wang, X.; Yan, Y.; Hao, B.; Chen, G. *Dalton Transactions* **2014**, 43, 14054.
- (51) Manga, K. K.; Zhou, Y.; Yan, Y.; Loh, K. P. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19 (22), 3638–3643.
- (52) Bao, S.; Hua, Z.; Wang, X.; Zhou, Y.; Zhang, C.; Tu, W.; Zou, Z.; Xiao, M. *Optics express* **2012**, 20 (27), 2233–2239.
- (53) Ma, R.; Sasaki, T. *Accounts of Chemical Research* **2015**, 48 (1), 136–143.

- (54) Suryanto, B. H. R.; Lu, X.; Zhao, C. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (41), 12726.
- (55) Zhai, D.; Li, B.; Du, H.; Gao, G.; Gan, L.; He, Y.; Yang, Q.; Kang, F. *Carbon* **2012**, *50* (14), 5034–5043.
- (56) Gund, G. S.; Dubal, D. P.; Patil, B. H.; Shinde, S. S.; Lokhande, C. D. *Electrochimica Acta* **2013**, *92*, 205–215.
- (57) Wang, X.; Ling, D.; Wang, Y.; Long, H.; Sun, Y.; Shi, Y.; Chen, Y.; Jing, Y.; Sun, Y.; Dai, Y. *Journal of Materials Research* **2014**, *29* (16), 1790.
- (58) Liu, W.; Yan, X.; Xue, Q. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1* (7), 1413–1422.
- (59) Gao, Y.; Hu, M.; Mi, B. *Journal of Membrane Science* **2014**, *455*, 349–356.
- (60) Dong, X.; Wang, L.; Wang, D.; Li, C.; Jin, J. *Langmuir* **2012**, *28*, 293–298.
- (61) Kim, Y.; Kim, S. *Electrochimica Acta* **2015**, *163*, 252–259.
- (62) Chen, D.; Wang, X.; Liu, T.; Wang, X.; Li, J. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2* (7), 2005–2011.
- (63) Yang, Q.; Yang, J.; Jiang, F.; Zhao, H. *Advanced Engineering Materials* **2015**.
- (64) Yang, S. H.; Lee, T.; Seo, E.; Ko, E. H.; Choi, I. S.; Kim, B.-S. *Macromolecular Bioscience* **2012**, *12* (1), 61–66.
- (65) Li, Z.; Wang, J.; Liu, X.; Liu, S.; Ou, J.; Yang, S. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (10), 3397.
- (66) Xia, F.; Hu, X.; Sun, Y.; Luo, W.; Huang, Y. *Nanoscale* **2012**, *4* (15), 4707.
- (67) He, M.; Kang, L.; Liu, C.; Lei, Z.; Liu, Z.-H. *Materials Research Bulletin* **2015**, *68*, 194–202.
- (68) Li, X.; Wang, J.; Xie, D.; Xu, J.; Dai, R.; Xiang, L.; Zhu, H.; Jiang, Y. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *221* (2), 1290–1298.
- (69) Wang, J.; Tsuzuki, T.; Tang, B.; Sun, L.; Dai, X. J.; Rajmohan, G. D.; Li, J.; Wang, X. *Australian Journal of Chemistry* **2014**, *67* (1), 71.
- (70) Sun, P.; Zhu, M.; Ma, R.; Wang, K.; Wei, J.; Wu, D.; Sasaki, T.; Zhu, H. *RSC*

Advances **2012**, 2 (Dc), 10829.

- (71) Zhu, J.; Cao, Y.; He, J. *Journal of colloid and interface science* **2014**, 420, 119–126.
- (72) Cai, X.; Ma, R.; Ozawa, T. C.; Sakai, N.; Funatsu, A.; Sasaki, T. *Nanoscale* **2014**, 6, 14419–14427.
- (73) Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physics Reports* **2009**, 473 (5-6), 51–87.
- (74) Liu, C. G.; Lee, Y. S.; Kim, Y. J.; Song, I. C.; Kim, J. H. *Synthetic Metals* **2009**, 159 (19-20), 2009–2012.
- (75) Арсентьев, М. Ю. *Диссертация к.х.н.* **2011**.
- (76) Zhang, L.; Zhang, J.; Jiu, H.; Ni, C.; Zhang, X.; Xu, M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2015**, 86, 82–89.
- (77) Shinde, S. K.; Dubal, D. P.; Ghodake, G. S.; Fulari, V. J. *RSC Adv.* **2014**, 5 (6), 4443–4447.
- (78) Xiao, F.; Xu, Y.; Bai, H. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, 7, 7440–7450.
- (79) Moosavifard, S. E.; El-Kady, M. F.; Rahmanifar, M. S.; Kaner, R. B.; Mousavi, M. F. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2015**, 7 (8), 4851–4860.